

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年    2 月    3 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 0 2 7 2 3 4  
Application Number:

[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 4 - 0 2 7 2 3 4 ]

出      願      人                      株式会社リコー  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    3 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 1 0 3 0

【書類名】 特許願  
【整理番号】 0309818  
【提出日】 平成16年 2月 3日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 H01L 29/786  
H01L 51/00

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
【氏名】 秋山 善一

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
【氏名】 匂坂 俊也

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
【氏名】 山賀 匠

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
【氏名】 岡田 崇

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
【氏名】 佐々木 正臣

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
【氏名】 鳥居 昌史

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
【氏名】 中山 義宣

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
【氏名】 河村 慎一

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
【氏名】 近藤 均

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
【氏名】 友野 英紀

【特許出願人】  
【識別番号】 000006747  
【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】  
【識別番号】 100070150  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 伊東 忠彦

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003- 35582  
【出願日】 平成15年 2月13日

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003-307561  
【出願日】 平成15年 8月29日

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002989

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

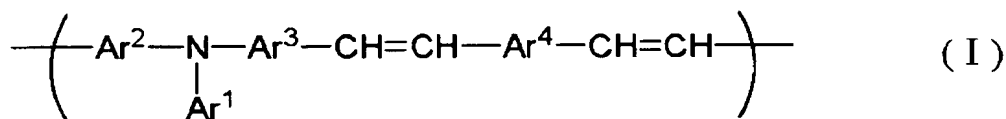
【包括委任状番号】 9911477

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

有機半導体材料を含む有機薄膜トランジスタにおいて、  
前記有機半導体材料は、一般式 (I)

## 【化 1】



で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、

$\text{Ar}^1$  は、置換又は無置換の芳香族炭化水素の 1 価基であり、

$\text{Ar}^2$  及び  $\text{Ar}^3$  は、それぞれ独立に、置換又は無置換の芳香族炭化水素の 2 価基であり、

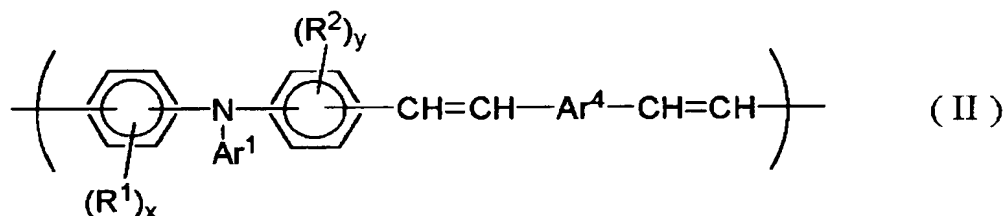
$\text{Ar}^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の 2 価基である

ことを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

## 【請求項 2】

有機半導体材料を含む有機薄膜トランジスタにおいて、  
前記有機半導体材料は、一般式 (II)

## 【化 2】



で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、

$\text{Ar}^1$  は、置換又は無置換の芳香族炭化水素の 1 価基であり、

$\text{Ar}^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の 2 価基であり、

$x$  及び  $y$  は、それぞれ独立に、1 以上 4 以下の整数であり、

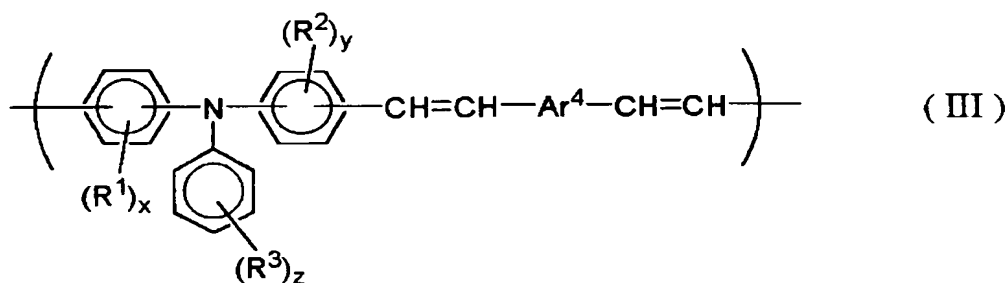
$x$  個の  $\text{R}^1$  及び  $y$  個の  $\text{R}^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び置換又は無置換のアルキルチオ基からなる群より選択される基である

ことを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

## 【請求項 3】

有機半導体材料を含む有機薄膜トランジスタにおいて、  
前記有機半導体材料は、一般式 (III)

## 【化3】



で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、

$\text{Ar}^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の2価基であり、

$x$  及び  $y$  は、それぞれ独立に、1以上4以下の整数であり、

$z$  は、1以上5以下の整数であり、

$x$  個の  $\text{R}^1$  及び  $y$  個の  $\text{R}^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び置換又は無置換のアルキルチオ基からなる群より選択される基であり、

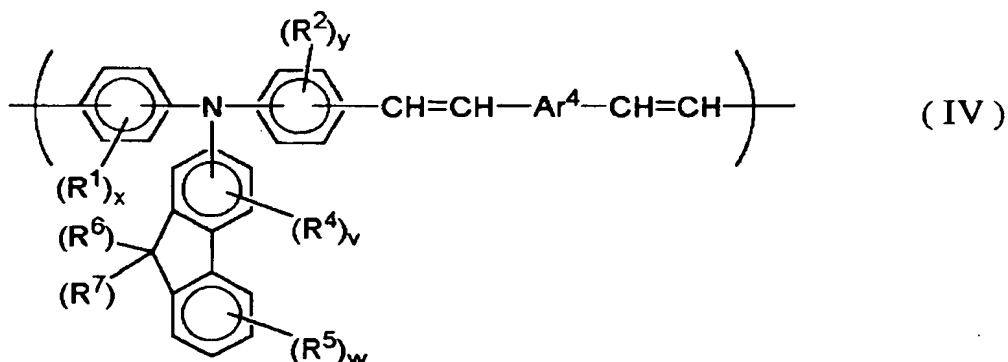
$z$  個の  $\text{R}^3$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアルキルチオ基、置換又は無置換のアリール基からなる群より選択される基である

ことを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

## 【請求項4】

有機半導体材料を含む有機薄膜トランジスタにおいて、  
前記有機半導体材料は、一般式 (IV)

## 【化4】



で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、

$\text{Ar}^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の2価基であり、

$x$ 、 $y$ 、及び  $w$  は、それぞれ独立に、1以上4以下の整数であり、

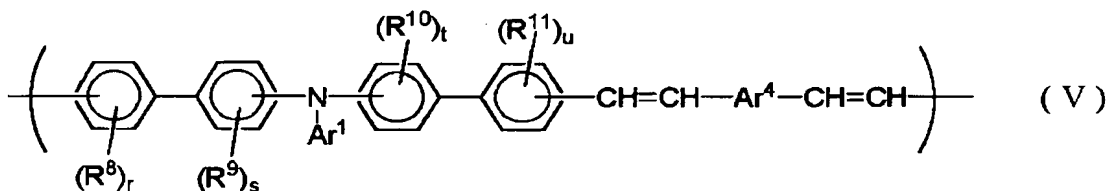
$v$  は、1以上3以下の整数であり、

$x$  個の  $R^1$ 、 $y$  個の  $R^2$ 、 $v$  個の  $R^4$ 、 $w$  個の  $R^5$ 、 $R^6$ 、及び  $R^7$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び置換又は無置換のアルキルチオ基からなる群より選択される基であることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

【請求項 5】

有機半導体材料を含む有機薄膜トランジスタにおいて、  
前記有機半導体材料は、一般式 (V)

【化 5】



で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、

$Ar^1$  は、置換又は無置換の芳香族炭化水素の 1 価基であり、

$Ar^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の 2 価基であり、

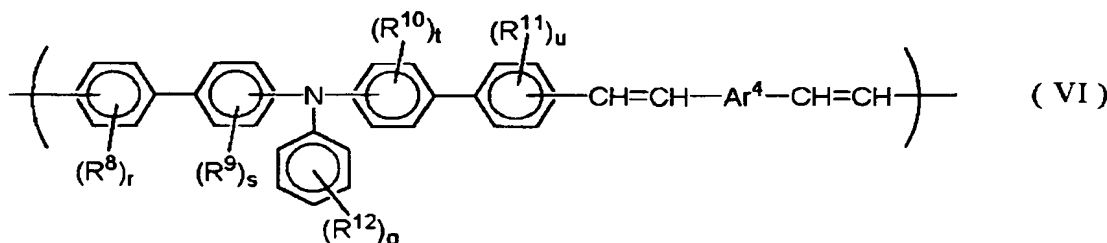
$r$ 、 $s$ 、 $t$ 、及び  $u$  は、それぞれ独立に、1 以上 4 以下の整数であり、

$r$  個の  $R^8$ 、 $s$  個の  $R^9$ 、 $t$  個の  $R^{10}$ 、及び  $u$  個の  $R^{11}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び置換又は無置換のアルキルチオ基からなる群より選択される基であることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

【請求項 6】

有機半導体材料を含む有機薄膜トランジスタにおいて、  
前記有機半導体材料は、一般式 (VI)

【化 6】



で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、

$Ar^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の 2 価基であり、

$r$ 、 $s$ 、 $t$ 、及び  $u$  は、それぞれ独立に、1 以上 4 以下の整数であり、

$q$  は、1 以上 5 以下の整数であり、

$r$  個の  $R^8$ 、 $s$  個の  $R^9$ 、 $t$  個の  $R^{10}$ 、 $u$  個の  $R^{11}$ 、及び  $q$  個の  $R^{12}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のア

ルコキシ基、及び置換又は無置換のアルキルチオ基からなる群より選択される基であることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

【請求項 7】

前記繰り返し単位は、置換又は無置換で 2 個以上 18 個以下の炭素原子を含む直鎖又は分岐鎖のアルキル基、置換又は無置換で 2 個以上 18 個以下の炭素原子を含む直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、及び／又は置換又は無置換で 2 個以上 18 個以下の炭素原子を含む直鎖又は分岐鎖のアルキルチオ基を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 6 いずれか 1 項記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項 8】

前記有機半導体材料に流れる電流を制御する電極を有し、

前記有機半導体材料及び前記電極の間に絶縁体が設けられることを特徴とする請求項 1 乃至 7 いずれか 1 項記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 いずれか 1 項記載の有機薄膜トランジスタの製造方法であって、

前記有機半導体材料を含む溶液を塗布して、塗膜を形成するステップ、及び

前記塗膜を乾燥させて、前記有機半導体材料を含む有機半導体層を形成するステップを含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 10】

前記有機半導体層は、 $25 \text{ mN/m}$  以上  $40 \text{ mN/m}$  以下の表面エネルギー密度を有する絶縁層に形成されることを特徴とする請求項 9 記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 11】

前記絶縁層の表面は、シランカップリング剤によって処理されていることを特徴とする請求項 10 記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 12】

前記有機半導体材料を含む溶液を塗布するステップは、カップスピン法によって前記塗膜を形成することを含むことを特徴とする請求項 9 乃至 11 いずれか 1 項記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 13】

前記溶液は、テトラヒドロフランを含み、トルエン、キシレン、ジオキサン、クロロホルム、及びジクロロメタンからなる群より選択される少なくとも一種の溶媒をさらに含むことを特徴とする請求項 9 乃至 12 いずれか 1 項記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 14】

前記塗膜を乾燥させるステップは、前記塗膜を  $150^\circ\text{C}$  以下の温度で加熱することを含むことを特徴とする請求項 9 乃至 13 いずれか 1 項記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 15】

請求項 9 乃至 14 いずれか 1 項記載の製造方法によって製造されることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

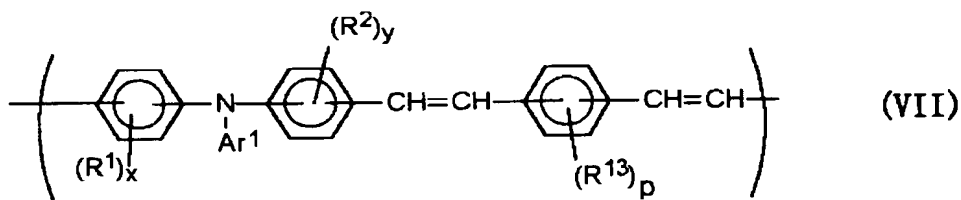
【請求項 16】

前記有機半導体層の表面における最大高さ及び最小高さの差は、 $1 \text{ nm}$  以下であることを特徴とする請求項 15 記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項 17】

下記一般式 (V I I) で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

## 【化 7】

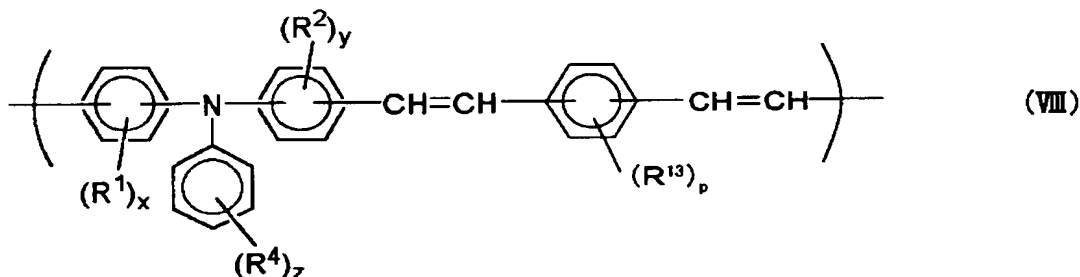


(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^{13}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $p$ 、 $x$ 、 $y$  はそれぞれ独立に 0 から 4 の整数を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^{13}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよく、 $\text{Ar}^1$  は置換または無置換の芳香族炭化水素基を表す。)

## 【請求項 18】

下記一般式 (VIII) で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

## 【化 8】



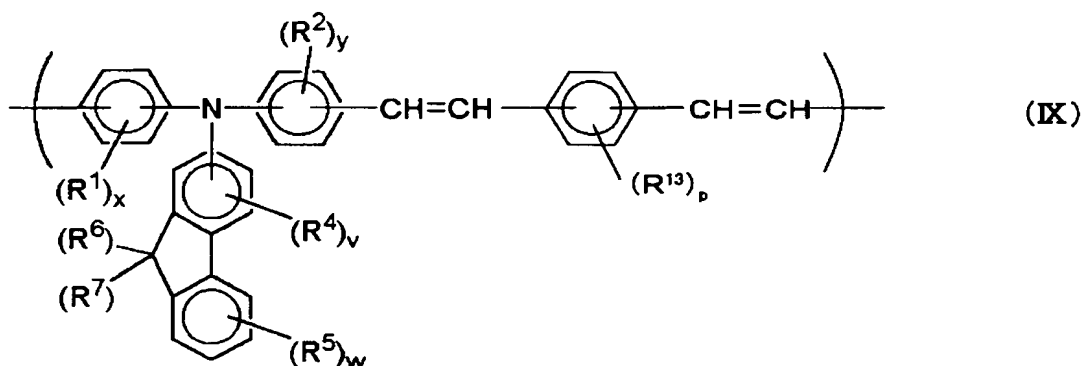
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^{13}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $z$  は 0 ～ 5 の整数を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $p$  はそれぞれ独立に 0 ～ 4 の整数を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^{13}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

## 【請求項 19】

下記一般式 (IX) で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。



## 【化 9】

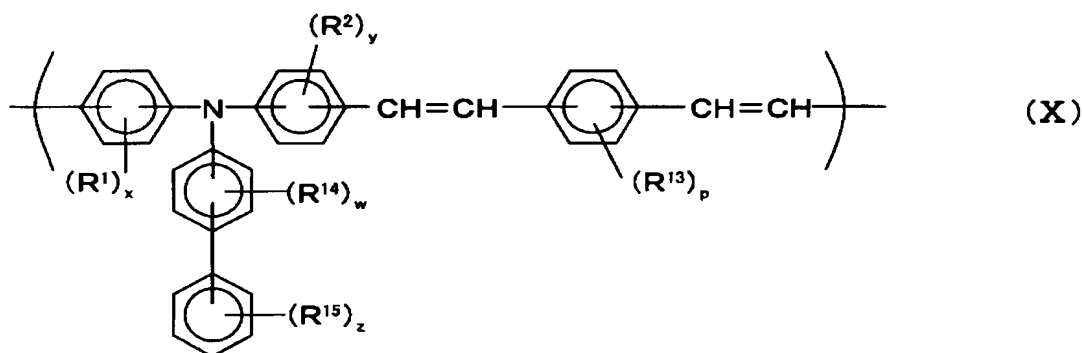


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{13}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $v$  は 0～3 の整数を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $w$ 、 $p$  はそれぞれ独立に 0～4 の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{13}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

## 【請求項 20】

下記一般式 (X) で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

## 【化 10】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $z$  は 0～5 の整数を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $w$ 、 $p$  はそれぞれ独立に 0～4 の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

## 【請求項 21】

前記一般式 (VII) ～ (X) において、 $R^1$  ～  $R^7$  及び  $R^{13}$  ～  $R^{15}$  の少なくとも一つが炭素数 2～18 の置換または無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基であることを特徴とする請求項 17 乃至 20 いずれか 1

項記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項 2 2】

前記第三の電極は、前記構造体に絶縁体を介して設けたことを特徴とする請求項 1 7 乃至 2 1 いずれか 1 項記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項 2 3】

請求項 1 7 乃至 2 2 いずれか 1 項記載の有機薄膜トランジスタの製造方法であって、前記一般式 (V I I) ~ (X) のいずれかで示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料の溶液を塗布した後、溶媒を乾燥させて有機半導体層を形成する工程を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】有機薄膜トランジスタおよびその製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタ（TF T）、及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

有機活性層を備えた薄膜トランジスタ（TF T）は、シリコンベースTF Tの安価な代替品として近年大きな注目を集めてきている。有機材料を用いてデバイスを構成することにより、印刷法、スピンコート法、浸漬法などの湿式法によって簡便に薄膜や回路を形成することが可能となる。すなわちシリコンベースTF Tの製造プロセスで必要とされるコストのかかる工程を経ることなくデバイスを製造することが可能であり、製造コストの大幅なコストダウンや大面積化等が期待される。加えて有機材料ベースのデバイスの利点には機械的フレキシビリティ、軽量化という点も挙げられる。現状、有機材料はキャリアの移動度の観点からは無機半導体材料の性能には及ばないものの、幾つかの前述の利点により、有機半導体デバイスは大きな注目を集めている。

## 【0003】

有機TF Tの構成とその動作について説明する。図1 A（図1 Aは本発明の有機薄膜トランジスタの構成例であるが、材料以外の構造に関する説明を、該図1 Aを借りて説明する）は代表的な有機TF Tの断面図である。図1 A中の一対の電極（ソース電極およびドレイン電極）の間に電圧をかけると、有機半導体層を通じてソース電極とドレイン電極の間に電流が流れる。この際、絶縁層により有機半導体層と隔てられたゲート電極に電圧を印加すると、電界効果によって有機半導体層の電導度が変化し、したがってソース・ドレイン電極間に流れる電流を変調することができる。これは絶縁層に近接する有機半導体層内の蓄積層の幅がゲート電圧によって変化し、チャンネル断面積が変化するためであると考えられている。

## 【0004】

このような有機TF Tの半導体材料としては、例えば低分子材料ではペンタセン（Synth. Met., 51, 419, 1992）、フタロシアニン（Appl. Phys. Lett., 69, 3066, 1996.）、フラレン（特開平8-228034号公報…特許文献1、Appl. Phys. Lett., 67, 121, 1995.）、アントラジチオフェン（特開平11-195790号公報…特許文献2）、チオフェンオリゴマー（特許第3145294号公報…特許文献3、Chem. Mater., 4, 457, 1998.）、ビスジチエノチオフェン（Appl. Phys. Lett., 71, 3871, 1997.）などが、また高分子材料ではポリチオフェン（Appl. Phys. Lett., 69, 4108, 1996.）、ポリチエニレンビニレン（Appl. Phys. Lett., 63, 1372, 1993.）などの幾つかの材料が提案されている。

## 【0005】

上記の材料は、TF Tデバイス用の有機半導体として魅力的なキャリア移動度を有している。しかし、商用としての有機半導体を用いたTF Tデバイスに適用するには、これらの材料を幾つかの点で改良することが求められている。

## 【0006】

例えば、ペンタセンは約 $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を有すると報告されている。しかし、ペンタセンは溶媒に難溶性であり、ペンタセンのフィルムを溶液から形成することは困難である。また、ペンタセンは、酸素を含有する雰囲気下では経時酸化する傾向が有り、酸化に対して不安定である。同様にフタロシアニン、フラレンなども溶媒への溶解性が低く、一般に真空蒸着法を用いて半導体層を作製せねばならず、製造工程の低コスト化、大面積化等の有機ベースのデバイスに特徴的な恩恵を享受することができない。加えて、こ

れら材料には基板の変形によって膜の剥がれ、割れ等が生じる場合があるという問題もある。

#### 【0007】

また、湿式塗工が可能であり、比較的高移動度を有する材料としてポリアルキルチオフェン系材料が注目されているが (Appl. Phys. Lett., 69, 4108, 1996.)、デバイスのオンオフ比が低いことや、酸化されやすく特性が経時変化してしまうという欠点を有する。

#### 【0008】

以上のように、幾つかの材料が TFT 用の有機半導体材料として提案されているものの、必要とされる全ての特性を満たした有機半導体材料は未だに得られていないのが現状である。好ましい有機半導体材料においては、良好なトランジスタ特性を示すことに加えて、良好なフィルムがウェットプロセスにより作製され得るような溶媒への溶解性を示し、加えて耐酸化性をはじめとする保存安定性が求められる。

【特許文献 1】特開平 8-228034 号公報

【特許文献 2】特開平 11-195790 号公報

【特許文献 3】特許第 3145294 号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

本発明はこれら問題を解決するためになされたもので、プロセスビリティが高く簡便な方法で素子を作製でき、キャリア移動度が高くオンオフ比の大きい良好なトランジスタ特性を示し、かつ経時変化しにくい安定な有機 TFT、及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

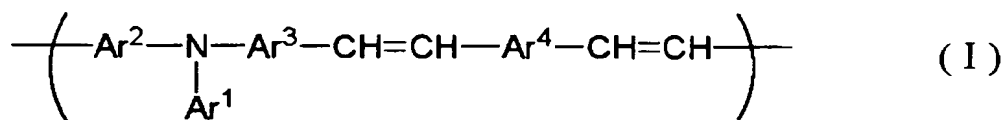
本発明者らは上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定の構造を有する重合体を有機 TFT の半導体層として用いることが上記目的に対して有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0011】

請求項 1 記載の発明は、有機半導体材料を含む有機薄膜トランジスタにおいて、前記有機半導体材料は、一般式 (I)

#### 【0012】

#### 【化 1】



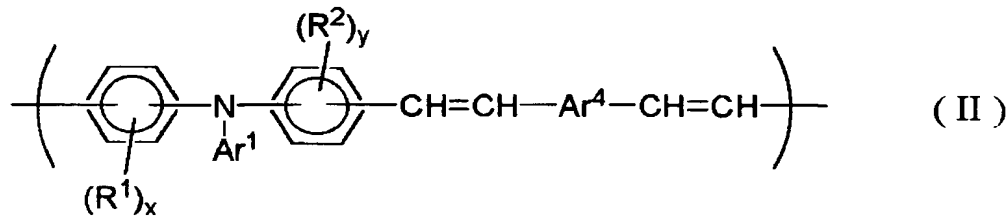
で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、 $\text{Ar}^1$  は、置換又は無置換の芳香族炭化水素の 1 価基であり、 $\text{Ar}^2$  及び  $\text{Ar}^3$  は、それぞれ独立に、置換又は無置換の芳香族炭化水素の 2 価基であり、 $\text{Ar}^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の 2 価基であることを特徴とする。

#### 【0013】

請求項 2 記載の発明は、有機半導体材料を含む有機薄膜トランジスタにおいて、前記有機半導体材料は、一般式 (II)

#### 【0014】

## 【化2】



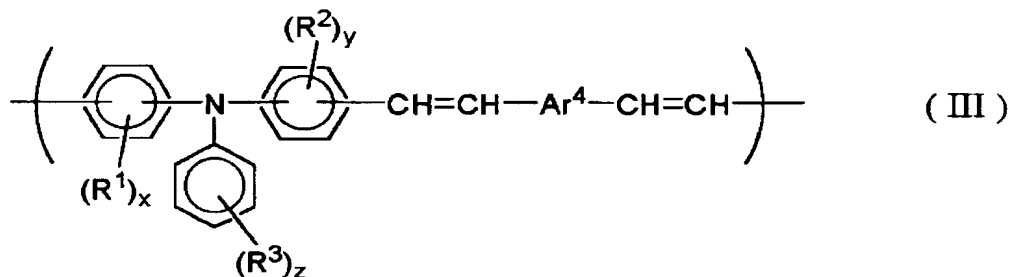
で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、 $\text{Ar}^1$  は、置換又は無置換の芳香族炭化水素の1価基であり、 $\text{Ar}^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の2価基であり、 $x$  及び  $y$  は、それぞれ独立に、1以上4以下の整数であり、 $x$  個の  $\text{R}^1$  及び  $y$  個の  $\text{R}^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び置換又は無置換のアルキルチオ基からなる群より選択される基であることを特徴とする。

## 【0015】

請求項3記載の発明は、有機半導体材料を含む有機薄膜トランジスタにおいて、前記有機半導体材料は、一般式 (III)

## 【0016】

## 【化3】



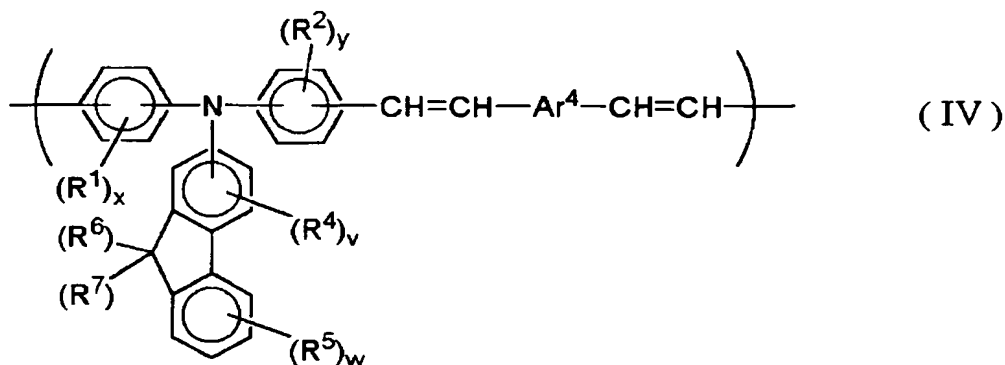
で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、 $\text{Ar}^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の2価基であり、 $x$  及び  $y$  は、それぞれ独立に、1以上4以下の整数であり、 $z$  は、1以上5以下の整数であり、 $x$  個の  $\text{R}^1$  及び  $y$  個の  $\text{R}^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び置換又は無置換のアルキルチオ基からなる群より選択される基であり、 $z$  個の  $\text{R}^3$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアルキルチオ基、置換又は無置換のアリール基からなる群より選択される基であることを特徴とする。

## 【0017】

請求項4記載の発明は、有機半導体材料を含む有機薄膜トランジスタにおいて、前記有機半導体材料は、一般式 (IV)

## 【0018】

## 【化 4】



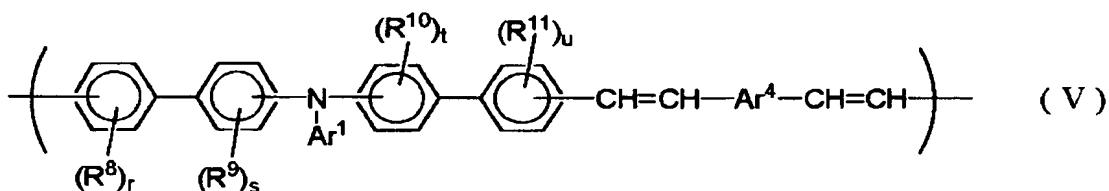
で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、 $Ar^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の 2 価基であり、 $x$ 、 $y$ 、及び  $w$  は、それぞれ独立に、1 以上 4 以下の整数であり、 $v$  は、1 以上 3 以下の整数であり、 $x$  個の  $R^1$ 、 $y$  個の  $R^2$ 、 $v$  個の  $R^4$ 、 $w$  個の  $R^5$ 、 $R^6$ 、及び  $R^7$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び置換又は無置換のアルキルチオ基からなる群より選択される基であることを特徴とする。

## 【0019】

請求項 5 記載の発明は、有機半導体材料を含む有機薄膜トランジスタにおいて、前記有機半導体材料は、一般式 (V)

## 【0020】

## 【化 5】



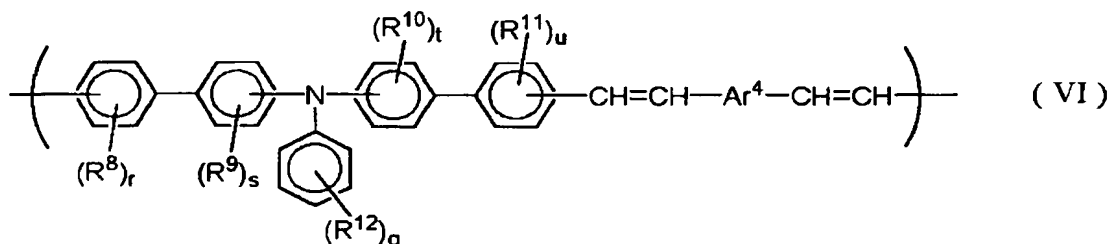
で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、 $Ar^1$  は、置換又は無置換の芳香族炭化水素の 1 価基であり、 $Ar^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の 2 価基であり、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、及び  $u$  は、それぞれ独立に、1 以上 4 以下の整数であり、 $r$  個の  $R^8$ 、 $s$  個の  $R^9$ 、 $t$  個の  $R^{10}$ 、及び  $u$  個の  $R^{11}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び置換又は無置換のアルキルチオ基からなる群より選択される基であることを特徴とする。

## 【0021】

請求項 6 記載の発明は、有機半導体材料を含む有機薄膜トランジスタにおいて、前記有機半導体材料は、一般式 (VI)

## 【0022】

## 【化 6】



で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、 $\text{Ar}^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の2価基であり、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、及び $u$ は、それぞれ独立に、1以上4以下の整数であり、 $q$ は、1以上5以下の整数であり、 $r$ 個の $\text{R}^8$ 、 $s$ 個の $\text{R}^9$ 、 $t$ 個の $\text{R}^{10}$ 、 $u$ 個の $\text{R}^{11}$ 、及び $q$ 個の $\text{R}^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び置換又は無置換のアルキルチオ基からなる群より選択される基であることを特徴とする。

## 【0023】

請求項7記載の発明は、請求項1乃至6いずれか1項記載の有機薄膜トランジスタにおいて、前記繰り返し単位は、置換又は無置換で2個以上18個以下の炭素原子を含む直鎖又は分岐鎖のアルキル基、置換又は無置換で2個以上18個以下の炭素原子を含む直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、及び／又は置換又は無置換で2個以上18個以下の炭素原子を含む直鎖又は分岐鎖のアルキルチオ基を含むことを特徴とする。

## 【0024】

請求項8記載の発明は、請求項1乃至7いずれか1項記載の有機薄膜トランジスタにおいて、前記有機半導体材料に流れる電流を制御する電極を有し、前記有機半導体材料及び前記電極の間に絶縁体が設けられることを特徴とする。

## 【0025】

請求項9記載の発明は、請求項1乃至8いずれか1項記載の有機薄膜トランジスタの製造方法であって、前記有機半導体材料を含む溶液を塗布して、塗膜を形成するステップ、及び前記塗膜を乾燥させて、前記有機半導体材料を含む有機半導体層を形成するステップを含むことを特徴とする。

## 【0026】

請求項10記載の発明は、請求項9記載の有機薄膜トランジスタの製造方法において、前記有機半導体層は、25 mN/m以上40 mN/m以下の表面エネルギー密度を有する絶縁層に形成されることを特徴とする。

## 【0027】

請求項11記載の発明は、請求項10記載の有機薄膜トランジスタの製造方法において、前記絶縁層の表面は、シランカップリング剤によって処理されていることを特徴とする。

## 【0028】

請求項12記載の発明は、請求項9乃至11いずれか1項記載の有機薄膜トランジスタの製造方法において、前記有機半導体材料を含む溶液を塗布するステップは、カップスピン法によって前記塗膜を形成することを含むことを特徴とする。

## 【0029】

請求項13記載の発明は、請求項9乃至12いずれか1項記載の有機薄膜トランジスタの製造方法において、前記溶液は、テトラヒドロフランを含み、トルエン、キシレン、ジ

オキサン、クロロホルム、及びジクロロメタンからなる群より選択される少なくとも一種の溶媒をさらに含むことを特徴とする。

【0030】

請求項14記載の発明は、請求項9乃至13いずれか1項記載の有機薄膜トランジスタの製造方法において、前記塗膜を乾燥させるステップは、前記塗膜を150℃以下の温度で加熱することを含むことを特徴とする。

【0031】

請求項15記載の発明は、有機薄膜トランジスタにおいて、請求項9乃至14いずれか1項記載の製造方法によって製造されることを特徴とする。

【0032】

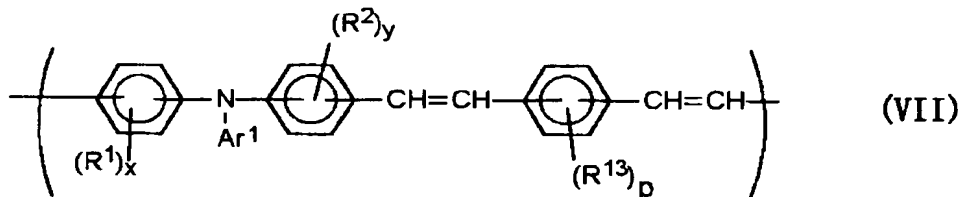
請求項16記載の発明は、請求項15記載の有機薄膜トランジスタにおいて、前記有機半導体層の表面における最大高さ及び最小高さの差は、1nm以下であることを特徴とする。

【0033】

請求項17記載の発明は、有機薄膜トランジスタにおいて、下記一般式(VII)で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする。

【0034】

【化7】



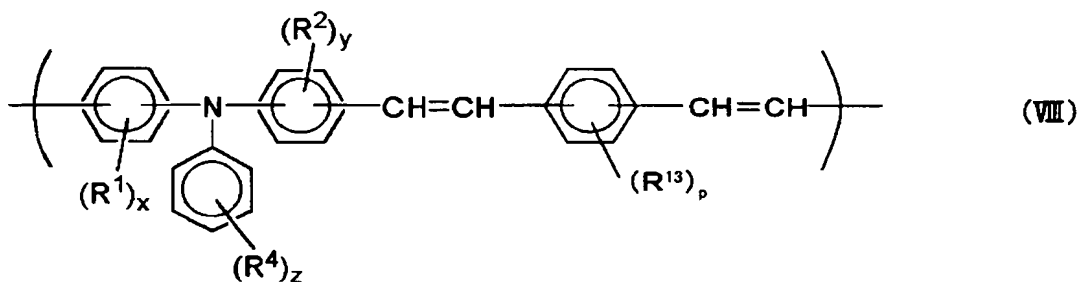
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{13}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $p$ 、 $x$ 、 $y$  はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{13}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよく、 $Ar^1$  は置換または無置換の芳香族炭化水素基を表す。)

請求項18記載の発明は、有機薄膜トランジスタにおいて、下記一般式(VIII)で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする。

【0035】



## 【化 8】

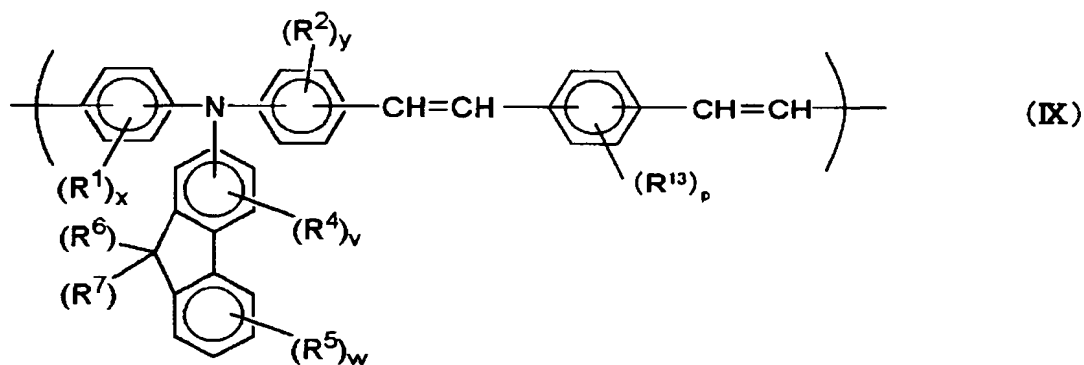


(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^{13}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $z$  は 0～5 の整数を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $p$  はそれぞれ独立に 0～4 の整数を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^{13}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

請求項 19 記載の発明は、有機薄膜トランジスタにおいて、下記一般式 (IX) で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする。

【0036】

## 【化 9】

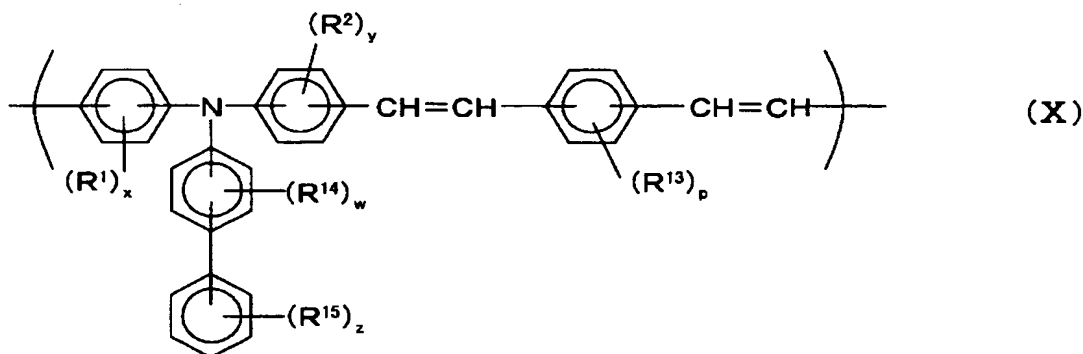


(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^{13}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $v$  は 0～3 の整数を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $w$ 、 $p$  はそれぞれ独立に 0～4 の整数を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^{13}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

請求項 20 記載の発明は、有機薄膜トランジスタにおいて、下記一般式 (X) で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料とこの有機半導体材料を通じて電流を流すための対をなす電極を設けてなる構造体と、第三の電極とからなることを特徴とする。

【0037】

## 【化10】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $z$  は0～5の整数を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $w$ 、 $p$  はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

請求項21記載の発明は、請求項17乃至20いずれか1項記載の有機薄膜トランジスタにおいて、前記一般式(VII)～(X)において、 $R^1 \sim R^7$  及び $R^{13} \sim R^{15}$  の少なくとも一つが炭素数2～18の置換または無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基であることを特徴とする。

## 【0038】

請求項22記載の発明は、前記第三の電極は、前記構造体に絶縁体を介して設けたことを特徴とする請求項17乃至21いずれか1項記載の有機薄膜トランジスタ。

## 【0039】

請求項23記載の発明は、請求項17乃至22いずれか1項記載の有機薄膜トランジスタの製造方法であって、前記一般式(VII)～(X)のいずれかで示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料の溶液を塗布した後、溶媒を乾燥させて有機半導体層を形成する工程を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

## 【発明の効果】

## 【0040】

本発明によれば、プロセスビリティが高く簡便な方法で素子を作製でき、キャリア移動度が高くオンオフ比の大きい良好なトランジスタ特性を示し、かつ経時変化しにくい安定な有機TFET、及びその製造方法を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0041】

次に、本発明を実施するための形態を図面と共に説明する。

## 【0042】

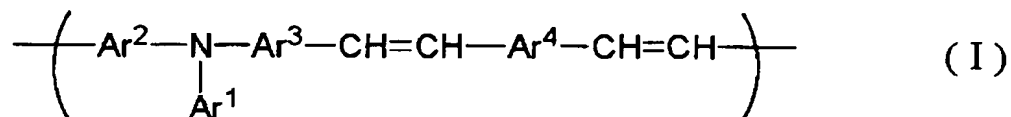
図1A、B、C、Dは本発明に係る有機TFETの概略構造の一例である。本発明に係る有機TFETの有機半導体層1は、前記一般式で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする。デバイスには基板2より上に空間的に分離されたゲート電極3、ソース電極4、ドレイン電極5が設けられており、ゲート電極3と有機半導体層1の間には絶縁層(ゲート絶縁膜6)が設けられている。TFETデバイスはゲート電極3への電圧の印加により、ソース電極4とドレイン電極5の間の有機半導体層1内を流れる電流がコントロールされる。

## 【0043】

即ち、本発明のデバイスにおいては、有機半導体層（以下、活性層とも記載する）は下記一般式（I）

【0044】

【化11】



で示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする。

【0045】

一般式（I）において、 $\text{Ar}^1$  は、置換又は無置換の芳香族炭化水素の1価基であり、 $\text{Ar}^2$  及び  $\text{Ar}^3$  は、それぞれ独立に、置換又は無置換の芳香族炭化水素の2価基である。また、 $\text{Ar}^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の2価基である。ここで、上記の「芳香族炭化水素」は、単環式の芳香族炭化水素、非縮合多環式（環集合）炭化水素、及び縮合多環式炭化水素を含むものとする。

【0046】

本発明の有機半導体材料は、芳香環上に置換基を有していてもよい。溶解性の向上の観点からはアルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基などが挙げられる。これら置換基の炭素数が増加すれば溶解性はより向上するが、その反面キャリア移動度は低下してしまうため、溶解性が損なわれない範囲で所望の特性が得られるような置換基を選択することが好ましい。その場合の好適な置換基の例としては炭素数が1～25の直鎖又は分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられる。更に好適には、炭素数が2～18の直鎖又は分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられる。これら置換基は同一のものを複数導入してもよいし、異なるものを複数導入してもよい。また、これらのアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基はさらにハロゲン原子、シアノ基、アリール基、ヒドロキシル基、カルボキシル基または炭素数1～12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基で置換されたアリール基などのさらなる置換基を含有していてもよい。

【0047】

アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-エチルヘキシル基、トリフルオロメチル基、2-シアノエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を一例として挙げることができ、アルコキシ基、アルキルチオ基としては上記アルキル基の結合位に酸素原子または硫黄原子を挿入してアルコキシ基、アルキルチオ基としたものが一例として挙げられる。

【0048】

アリール基としては、具体的には、フェニル基、ナフタレニル基、及びアントラセニル基などが挙げられる。

【0049】

上記重合体は、アルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基の存在により、溶媒への溶解性がさらに向上する。これらの材質において溶解性を向上させることは、フィルムの湿式成膜過程の製造許容範囲が大きくなることから重要である。例えば塗工溶媒の選択肢の拡大、溶液調製時の温度範囲の拡大、溶媒の乾燥時の温度及び圧力範囲の拡大となり、こ

れらプロセスビリティの高さにより、結果的に高純度で均一性の高い高品質な薄膜が得られる可能性が高くなる。

【0050】

前記一般式 (I) における置換もしくは無置換の芳香族炭化水素 (の 1 価) 基  $A r^1$  としては単環基、多環基 (縮合多環基、非縮合多環基) の何れでもよく、一例として以下のものを挙げることができる。例えばフェニル基、ナフチル基、ピレニル基、フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

【0051】

また、置換又は無置換の芳香族炭化水素の 2 価基  $A r^2$  及び  $A r^3$  としては、一例としてベンゼン、ナフタレン、ピレン、フルオレン、アズレン、アントラセン、トリフェニレン、クリセン、ビフェニル、及びターフェニルの 2 価基が挙げられる。

【0052】

さらに、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の 2 価基  $A r^4$  としては、一例としてベンゼン、アントラセン、ビフェニル、及びチオフェンの 2 価基が挙げられる。

【0053】

また、これら芳香族炭化水素 (の 1 価) 基及び 2 価基、並びに複素環式化合物の 2 価基は以下に示す置換基を有していてもよい。

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

(2) 炭素数 1~25 の直鎖または分岐鎖の、アルキル基、アルコキシ基。これらのアルキル基及びアルコキシ基は、さらにハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルチオ基で置換されていてもよい。

(3) アリールオキシ基。(アリール基としてフェニル基、ナフチル基を有するアリールオキシ基が挙げられる。これらのアリールオキシ基は、ハロゲン原子を置換基として含有しても良く、炭素数 1~25 の直鎖又は分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基あるいはアルキルチオ基を置換基として含有していても良い。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。)

(4) アルキルチオ基又はアリールチオ基。(アルキルチオ基又はアリールチオ基としては、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。)

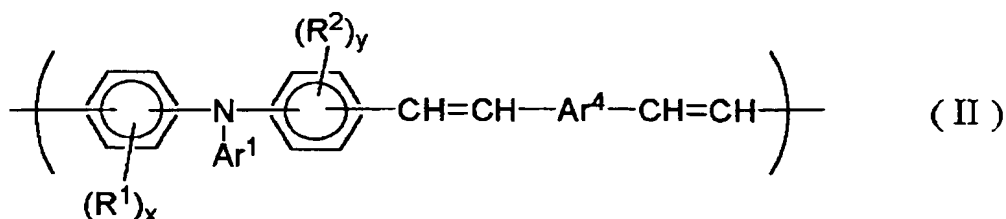
(5) アルキル置換アミノ基。(具体的には、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ジ(p-トリル)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ユロリジル基等が挙げられる。)

(6) アシル基。(アシル基としては、具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、マロニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。)

上記一般式 (I) に示される繰り返し単位を主として含む重合体のうち、より好ましい第一の様態は下記一般式 (II)

【0054】

## 【化12】



で示される繰り返し単位を主として含む重合体である。

## 【0055】

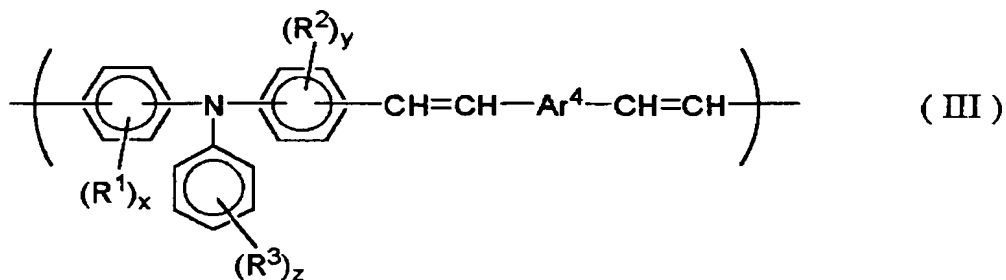
一般式 (II) において、Ar<sup>1</sup> は、置換又は無置換の芳香族炭化水素の1価基であり、Ar<sup>4</sup> は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の2価基である。また、x 及び y は、それぞれ独立に、1 以上 4 以下の整数である。さらに、x 個の R<sup>1</sup> 及び y 個の R<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び置換又は無置換のアルキルチオ基からなる群より選択される基である。

## 【0056】

上記一般式 (II) に示される繰り返し単位を主として含む重合体のうち、さらに好ましい第一の態様は下記一般式 (III)

## 【0057】

## 【化13】



で示される繰り返し単位を主として含む重合体である。

## 【0058】

一般式 (III) において、Ar<sup>4</sup> は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の2価基である。また、x 及び y は、それぞれ独立に、1 以上 4 以下の整数であり、z は、1 以上 5 以下の整数である。さらに、x 個の R<sup>1</sup> 及び y 個の R<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び置換又は無置換のアルキルチオ基からなる群より選択される基であり、z 個の R<sup>3</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアルキルチオ基、置換又は無置換のアリール基からなる群より選択される基である。

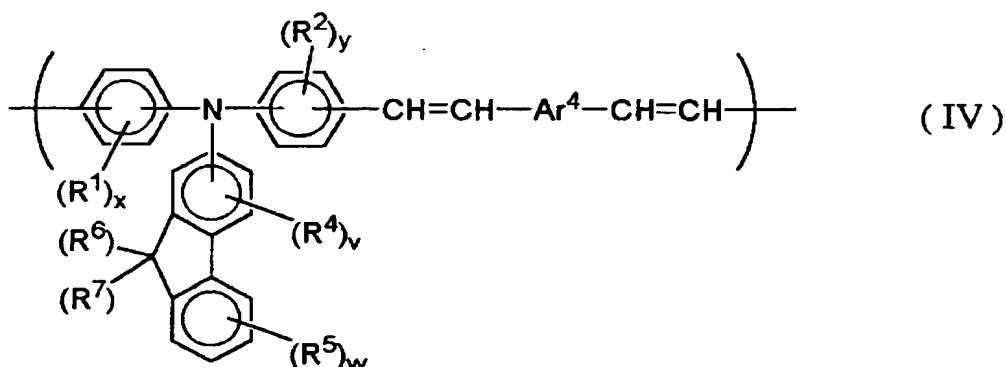
## 【0059】

上記一般式 (II) に示される繰り返し単位を主として含む重合体のうち、さらに好ま

しい第二の態様は下記一般式 (IV)

【0060】

【化14】



で示される繰り返し単位を主として含む重合体である。

【0061】

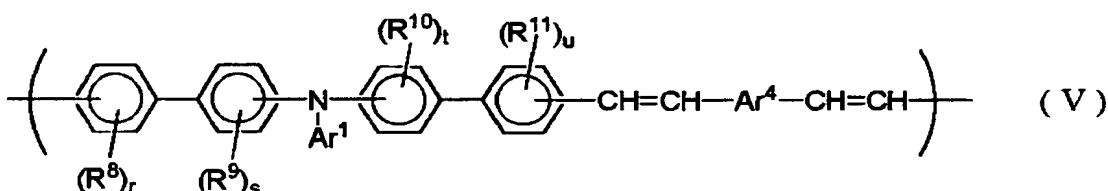
一般式 (IV) において、 $Ar^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の2価基である。また、 $x$ 、 $y$ 、及び $w$ は、それぞれ独立に、1以上4以下の整数であり、 $v$ は、1以上3以下の整数である。さらに、 $x$ 個の $R^1$ 、 $y$ 個の $R^2$ 、 $v$ 個の $R^4$ 、 $w$ 個の $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び置換又は無置換のアルキルチオ基からなる群より選択される基である。

【0062】

上記一般式 (I) に示される繰り返し単位を主として含む重合体のうち、より好ましい第二の態様は下記一般式 (V)

【0063】

【化15】



で示される繰り返し単位を主として含む重合体である。

【0064】

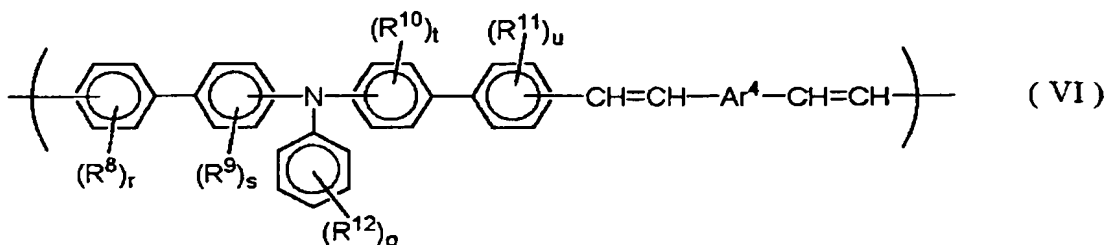
一般式 (V) において、 $Ar^1$  は、置換又は無置換の芳香族炭化水素の1価基であり、 $Ar^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の2価基である。また、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、及び $u$ は、それぞれ独立に、1以上4以下の整数である。さらに、 $r$ 個の $R^8$ 、 $s$ 個の $R^9$ 、 $t$ 個の $R^{10}$ 、及び $u$ 個の $R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び置換又は無置換のアルキルチオ基からなる群より選択される基である。

【0065】

上記一般式 (V) に示される繰り返し単位を主として含む重合体のうち、さらに好ましい第一の態様は下記一般式 (VI)

【0066】

【化16】



で示される繰り返し単位を主として含む重合体である。

【0067】

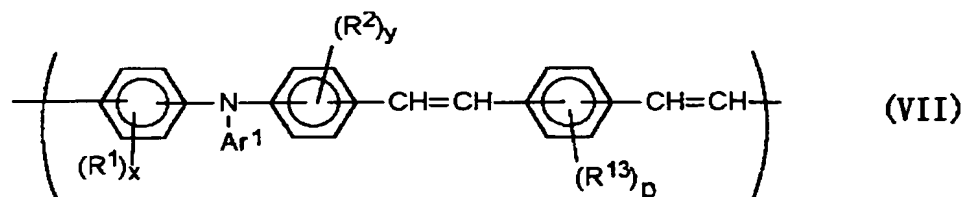
一般式 (VI) において、 $Ar^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の2価基である。また、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、及び $u$ は、それぞれ独立に、1以上4以下の整数であり、 $q$ は、1以上5以下の整数である。さらに、 $r$ 個の $R^8$ 、 $s$ 個の $R^9$ 、 $t$ 個の $R^{10}$ 、 $u$ 個の $R^{11}$ 、及び $q$ 個の $R^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び置換又は無置換のアルキルチオ基からなる群より選択される基である。

【0068】

上記一般式 (I) で示される繰り返し単位を主として含む重合体のうち、好ましい具体的態様は下記一般式 (VII)

【0069】

【化17】

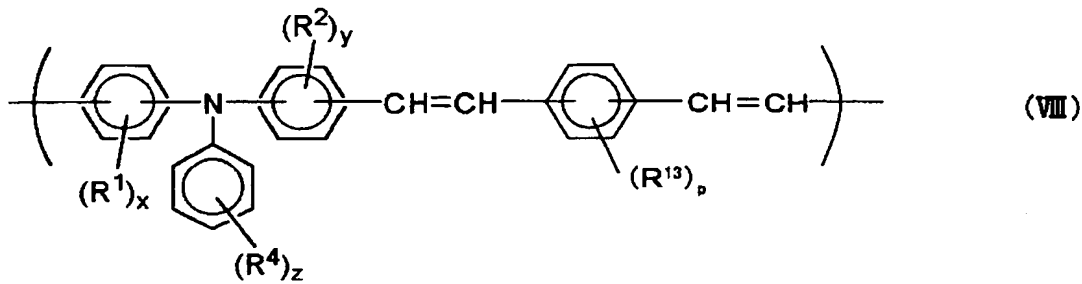


で示される繰り返し単位を主として含む重合体である。(一般式 (VII) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{13}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $p$ 、 $x$ 、 $y$  はそれぞれ独立に0から4の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{13}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよく、 $Ar^1$  は置換または無置換の芳香族炭化水素基を表す。)

上記一般式 (VII) に示される繰り返し単位を有する重合体のうち、より好ましい第一の態様は下記一般式 (VIII)

【0070】

## 【化18】

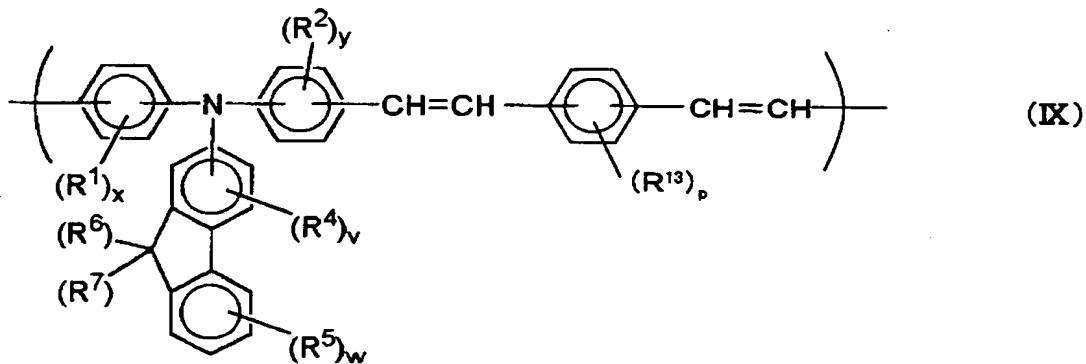


で示される繰り返し単位を有する重合体である。(一般式(VIII)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{13}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $z$ は0～5の整数を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $p$ はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{13}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

また、上記一般式(VII)に示される繰り返し単位を有する重合体のうち、より好ましい第三の態様は下記一般式(IX)

【0071】

## 【化19】



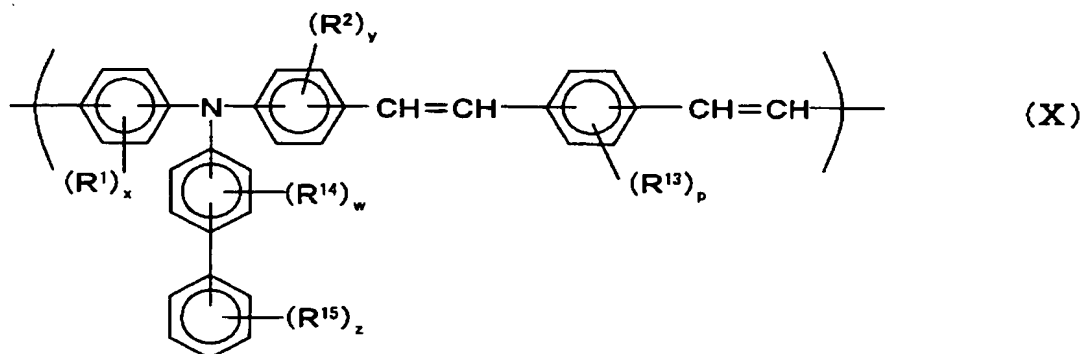
で表される繰り返し単位を有する重合体である。(一般式(IX)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{13}$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $v$ は0～3の整数を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $w$ 、 $p$ はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{13}$ が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

さらに、上記一般式(VII)に示される繰り返し単位を有する重合体のうち、より好ましい第二の態様は下記一般式(X)

【0072】



## 【化20】

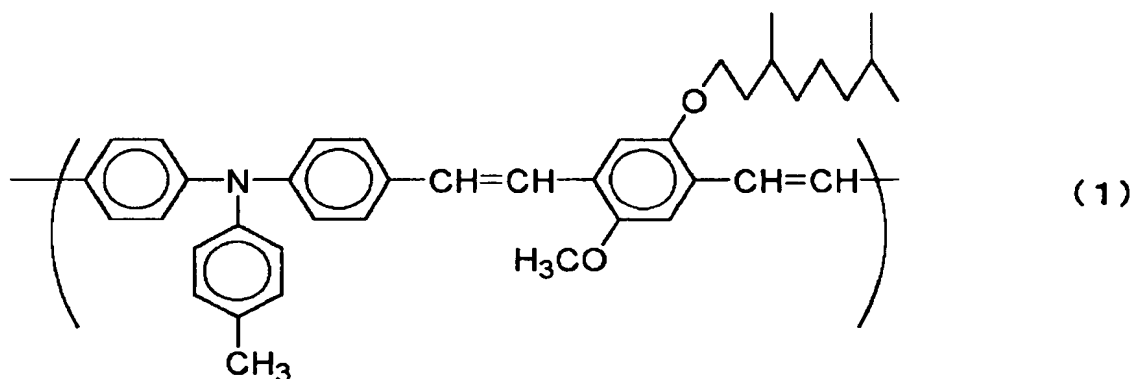


で示される繰り返し単位を有する重合体である。(一般式 (X) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、置換もしくは無置換で直鎖または分岐鎖の、アルキル基またはアルコキシ基もしくはアルキルチオ基から選択される基を表し、 $z$  は 0~5 の整数を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $w$ 、 $p$  はそれぞれ独立に 0~4 の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  が各々複数存在する場合には、同一でも別異でもよい。)

以下に、本発明における一般式 (I) で示される、重合体の繰り返し単位的具体例を列挙する。なお、これら具体例は、本発明を限定するものでもない。

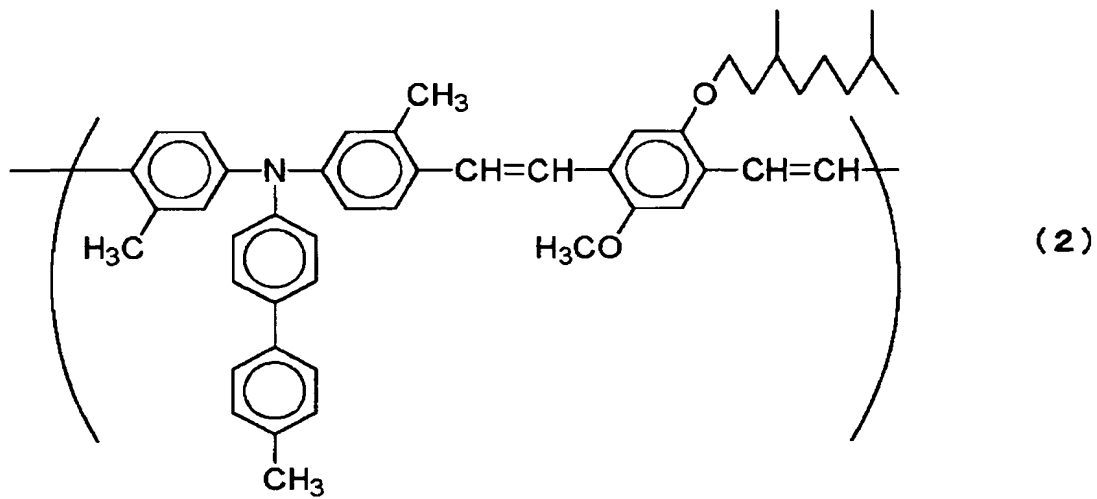
## 【0073】

## 【化21】



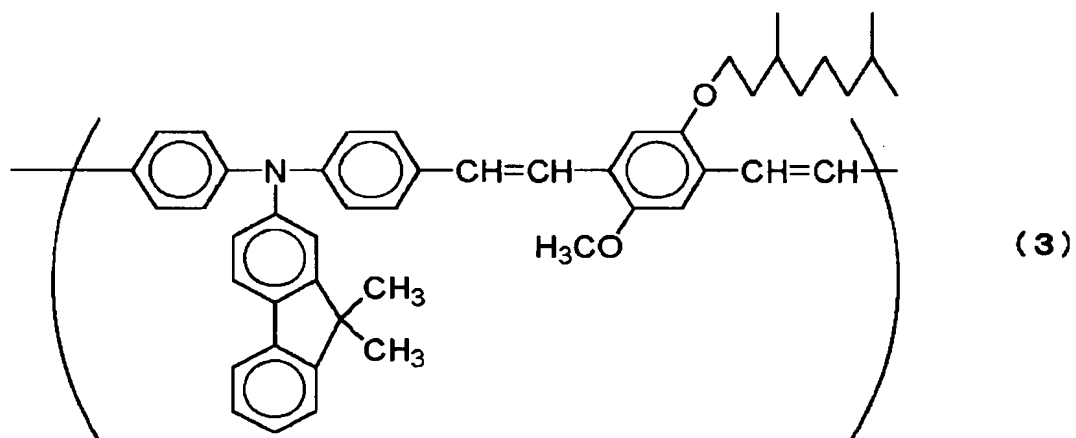
## 【0074】

【化 2 2】



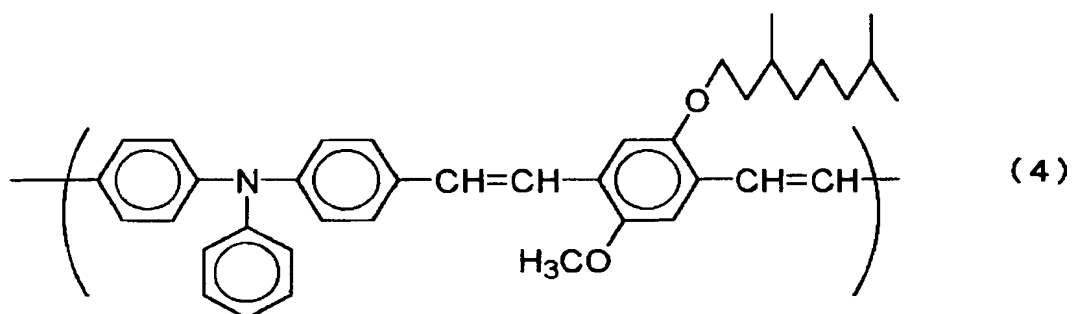
【0075】

【化 2 3】



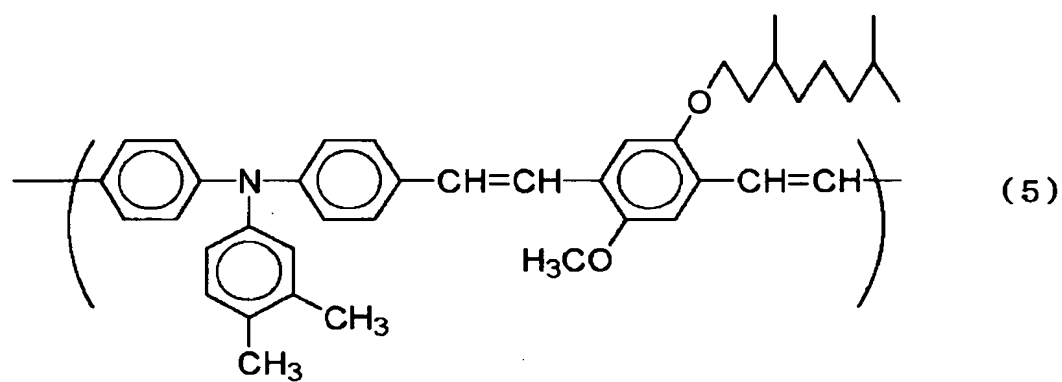
【0076】

【化 24】



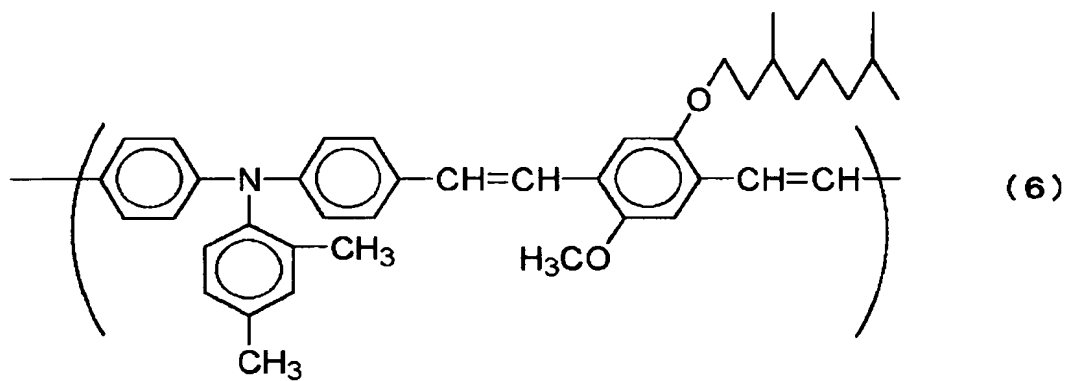
【0077】

【化 25】



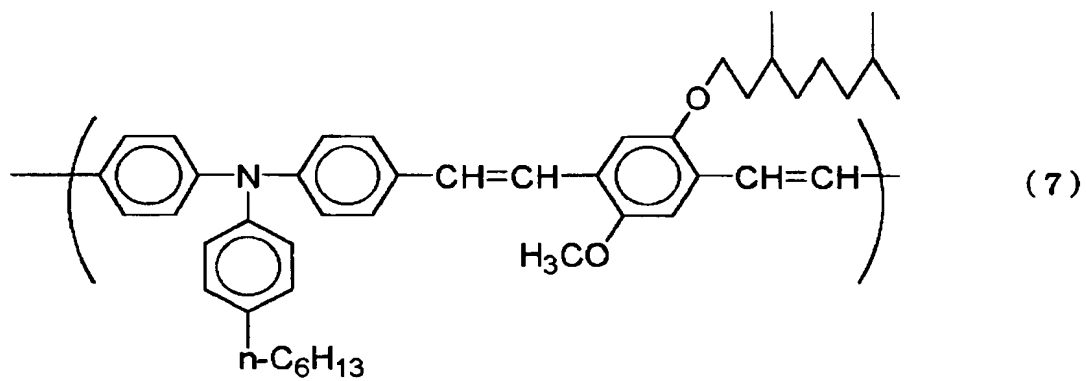
【0078】

【化 26】



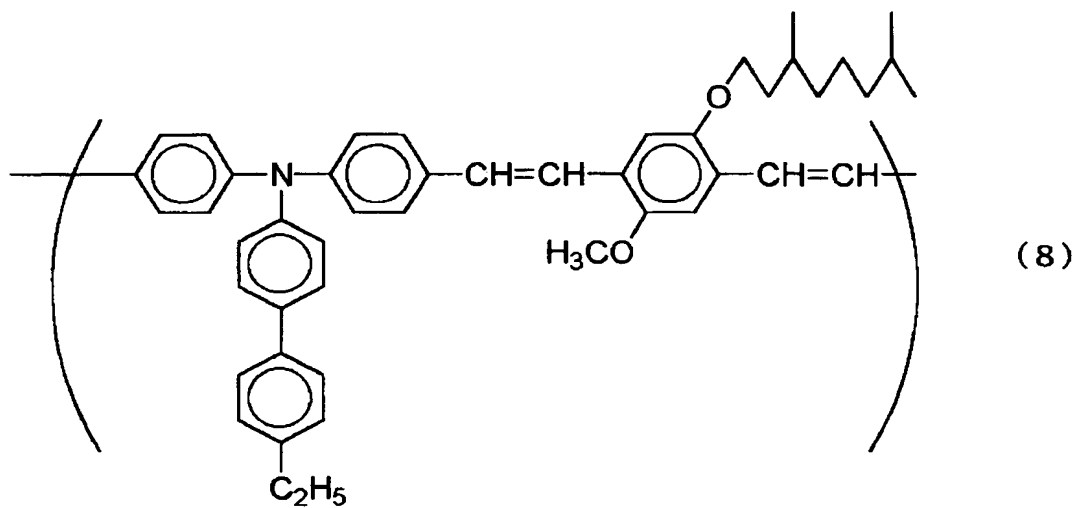
【0079】

【化 27】



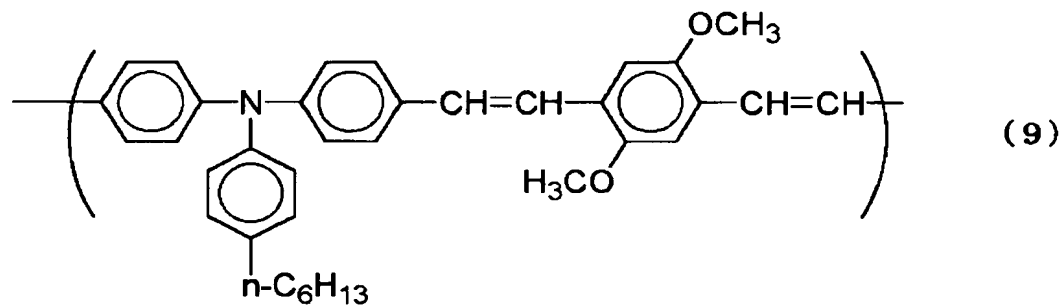
【0080】

【化 28】



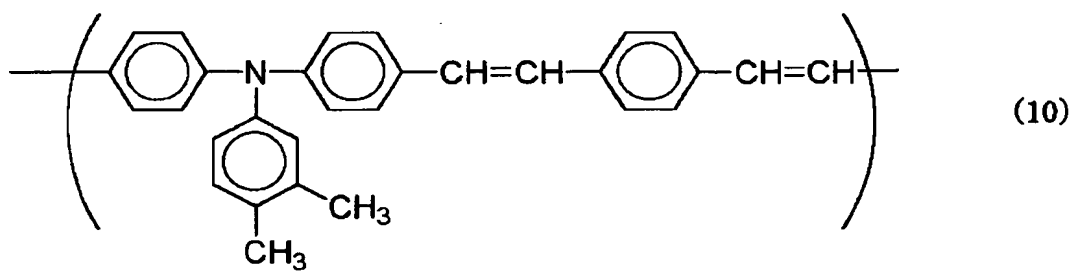
【0081】

【化 29】



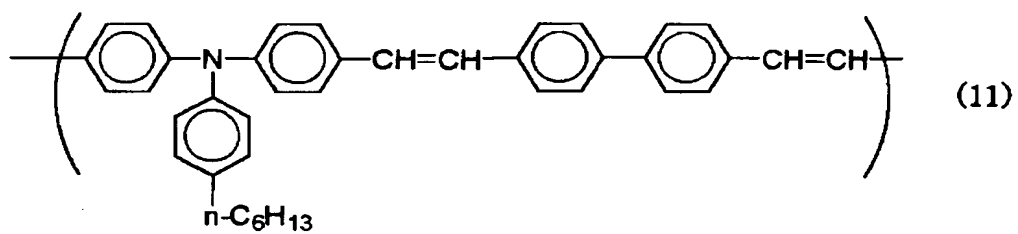
【0082】

【化 30】



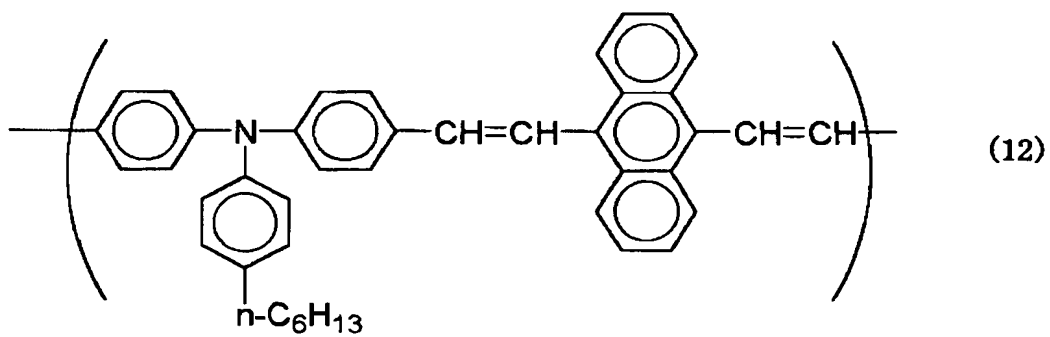
【0083】

【化 31】



【0084】

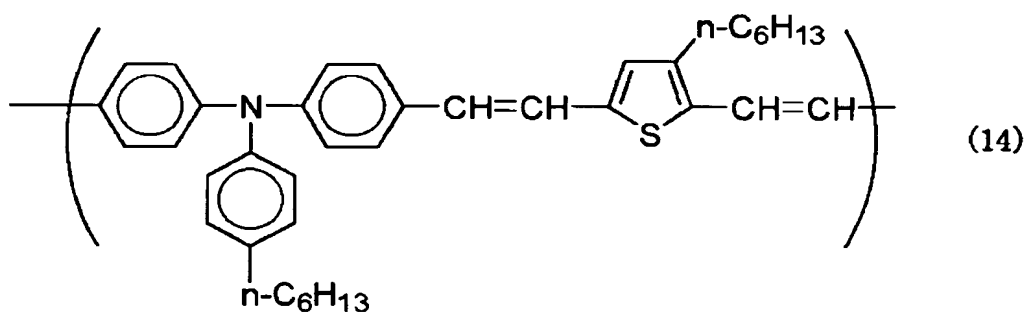
【化 32】



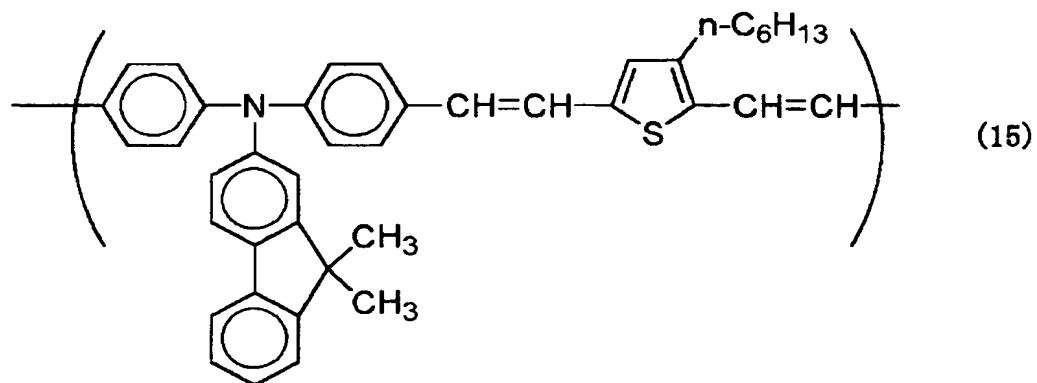
【0085】

$$\left( \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}=\text{CH} - \text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{n-C}_6\text{H}_{13}) - \text{CH}=\text{CH} \right) \quad (13)$$

【化 3 4】

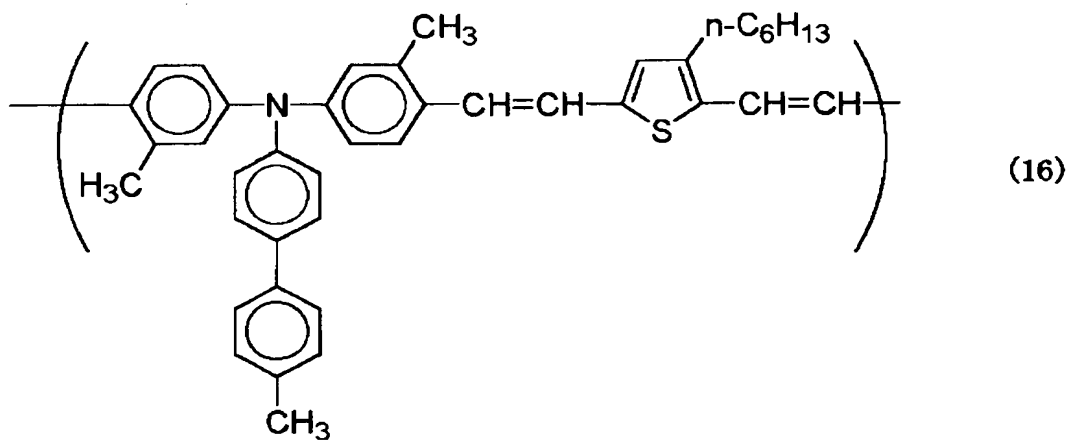


【化 3 5】



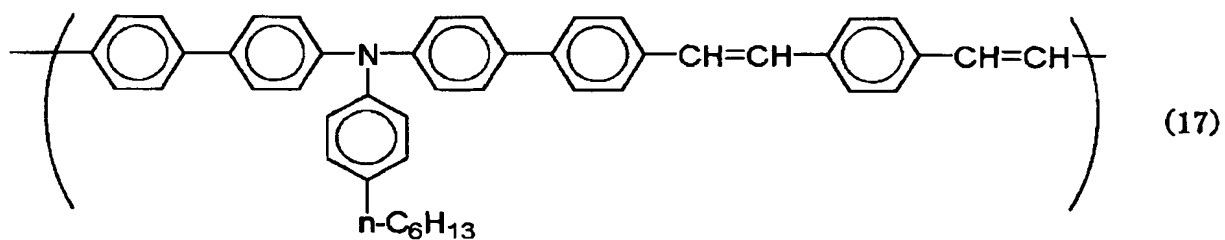
【 0 0 8 8 】

【化 3 6】



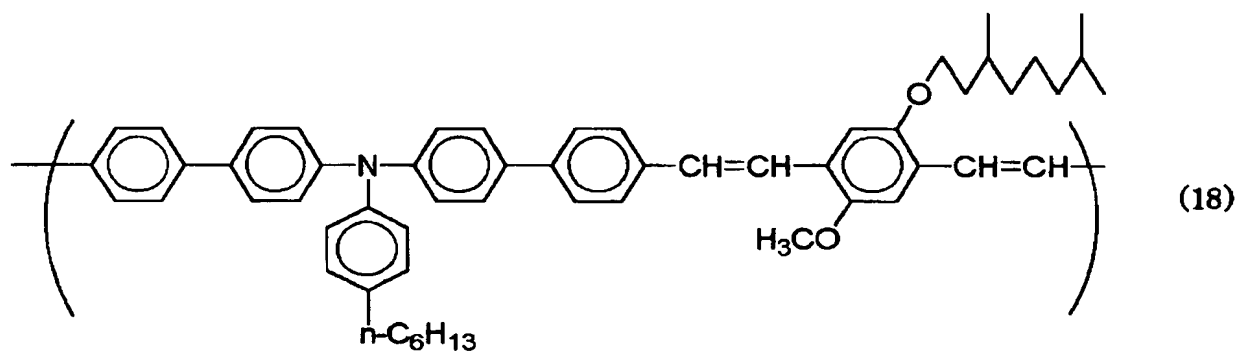
【0089】

【化 3 7】



【0090】

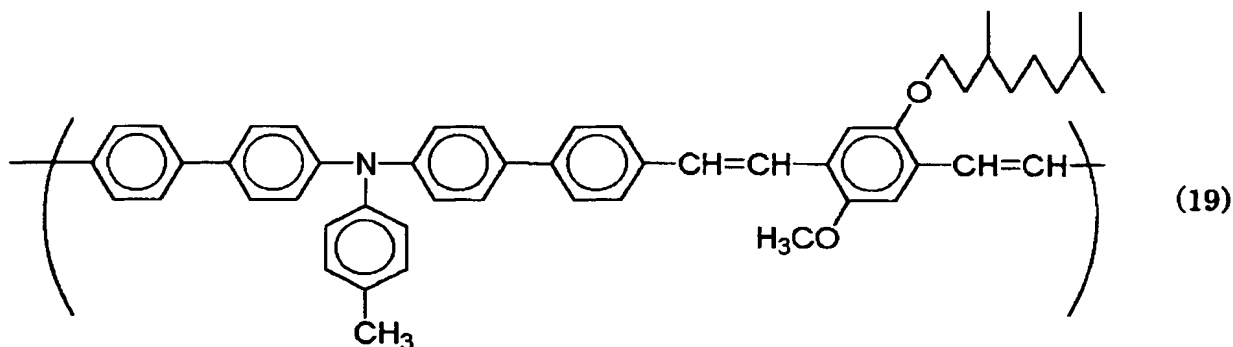
【化 3 8】



【0091】



## 【化39】



上記一般式に示される繰り返し単位を含む重合体の製造方法は、例えばアルデヒドとホスホネートを用いたWittig-Horner反応、アルデヒドとホスホニウム塩を用いたWittig反応、ビニル置換体とハロゲン化物を用いたHeck反応、アミンとハロゲン化物を用いたUllmann反応などを用いることができ、公知の方法により製造可能である。

## 【0092】

特に、Wittig-Horner反応及びWittig反応は、反応操作の簡便さのために有効である。

## 【0093】

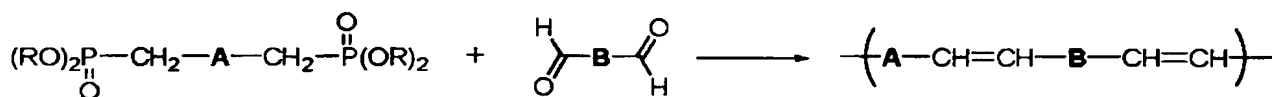
一例として、Wittig-Horner反応を用いた本発明の有機薄膜トランジスタに使用される重合体の製造方法について説明する。

## 【0094】

本発明の有機薄膜トランジスタに使用される重合体は、下記の反応式

## 【0095】

## 【化40】



に示すように、化学量論的に等しいホスホン酸ジエステル化合物及びジアルデヒド化合物が存在する溶液を、その2倍モル量以上の塩基と混合させることによって、ホスホン酸ジエステル化合物及びジアルデヒド化合物の重合反応を進行させて得られる。

## 【0096】

本発明に用いるアリールアミン重合体を製造する場合には、例えば、モノマーに関して、Aとしてのアリールアミン部位及びBとしての $\text{Ar}^4$ の組み合わせを用いるか、又はAとしての $\text{Ar}^4$ 及びBとしてのアリールアミン部位の組み合わせを用いればよい。

## 【0097】

上記ジアルデヒド化合物は、公知の種々の反応により合成することが可能である。例として下記Vilsmeier反応、

## 【0098】

【化 4 1】



アリールリチウム化合物と、DMF、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン等をはじめとするホルミル化剤との下記反応、

【0099】

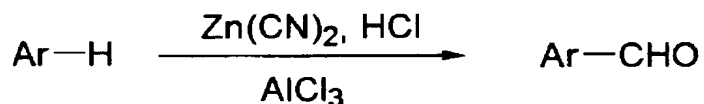
【化 4 2】



下記 Gatterman 反応、

【0100】

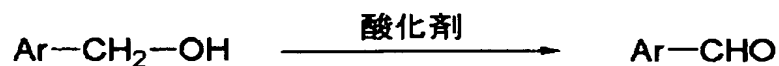
【化 4 3】



及び、下記ヒドロキシメチル化合物の各種酸化反応、

【0101】

【化 4 4】



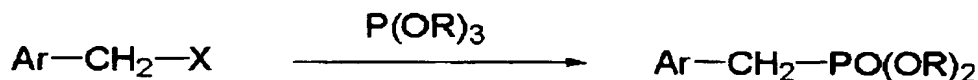
等を一例として挙げることができ、これら反応を用いて所望のジアルデヒド化合物を合成することができる。

【0102】

また、上記ホスホン酸ジエステル化合物についても、公知の種々の反応により合成することが可能であるが、下記 Michaelis-Arbuzov 反応

【0103】

## 【化 4 5】



を用いて合成することが特に容易である（式中、Xはハロゲンを表す。）。

## 【0 1 0 4】

なお、さらに詳細な重合体の製造方法は、特願 2 0 0 3 - 1 8 5 4 0 2 号に記載されている。

## 【0 1 0 5】

上記一般式に示される重合体の好ましい分子量はGPCによるポリスチレン換算数平均分子量で1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0 であり、より好ましくは2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 0 である。分子量が小さすぎる場合にはクラックの発生等成膜性が悪化し実用性に乏しくなる。また分子量が大きすぎる場合には、一般の有機溶媒への溶解性が悪くなり、溶液の粘度が高くなって塗工が困難になり、やはり実用性上問題になる。

## 【0 1 0 6】

本発明の半導体材料は種々の一般的有機溶媒、例えばジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、クロロホルム、トルエン、ジクロロベンゼン及びキシレン等に対し、良好な溶解性を示す。従って本発明の高分子材料を溶解できる適当な溶媒により適当な濃度の溶液を作製し、これを用いて湿式成膜法により半導体薄膜を作製することができる。特にテトラヒドロフランを主成分とし、トルエン、キシレン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロメタンのうち少なくとも一種を混合した溶媒が好ましい。

## 【0 1 0 7】

有機半導体層を形成するための湿式成膜法としては、スピンコート法、ディッピング法、ブレード塗工法、スプレー塗工法、キャスト法、インクジェット法、印刷法等の公知の湿式成膜技術によって薄膜化することができる。これら各種成膜法に対し、上記記載の溶媒種から適切な溶媒が選択される。

## 【0 1 0 8】

本発明に係る有機半導体材料は、固体もしくは溶液の状態では、空気中でも実質的に酸化されることはない。

## 【0 1 0 9】

本発明の有機TFTにおいて、上記重合体にて形成される有機半導体材層は、図1A~Dに示す様にいずれの構造においても有機半導体層はソース電極およびドレイン電極に挟まれるようになっている。有機半導体層の厚みは、均一なフィルム（即ち、材質のキャリア輸送特性に悪影響を及ぼすギャップやホールがない薄膜）が形成されるような厚みに選択される。有機半導体層の厚みは、約2 0 0 nm~約5 nmが好ましく、特に約1 0 0 nm~約5 nmが好適である。

## 【0 1 1 0】

本発明の有機TFTは、通常、ガラス、シリコン、プラスチックよりなる基板に形成される。デバイスにフレキシビリティ、軽量、安価等の特性が所望される場合、通常はプラスチック基板が用いられる。また、図1A、Bに示すトランジスタ構造の場合には、導電性の基板を用いることにより、ゲート電極を兼ねる事が可能である。

## 【0 1 1 1】

また絶縁層はゲート電極及び半導体層の間に配置される。好適な絶縁材は当業者には周知である。例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化チタン等の無機系材料や、またはフレキシビリティ、軽量、安価なデバイスが所

望される場合にはポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリエステル、ポリエチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリパラキシリレン、ポリアクリロニトリル、シアノエチルプルラン等はじめとする高分子化合物や、各種絶縁性LB膜等の種々の有機系材料が挙げられ、これらの材料を2つ以上合わせて用いてもよい。特に材料は限定しないが、中でも誘電率が高く、導電率が低いものが好ましい。

#### 【0112】

これら絶縁層の作製法としては特に制限はなく、たとえばCVD法、プラズマCVD法、プラズマ重合法、蒸着法、スピンコーティング法、ディッピング法、印刷法、インクジェット法、およびLB法などが挙げられ、いずれも使用可能である。また、シリコンをゲート電極と基板を兼ねて用いる場合にはシリコンの熱酸化により得られる酸化シリコンが好適である。

#### 【0113】

本発明のデバイスは、3つの空間的に分離された電極（ソース、ドレイン、ゲート電極）を有する。ゲート電極は、絶縁層と接触している。各電極は周知の従来技術を用いて基板上に形成される。

#### 【0114】

ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極の材質としては、導電性材料であれば特に限定されず、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン、鉛、タンタル、インジウム、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、およびこれらの合金や、インジウム・錫酸化物等の導電性金属酸化物、あるいはドーピング等で導電率を向上させた無機および有機半導体、たとえばシリコン単結晶、ポリシリコン、アモルファスシリコン、ゲルマニウム、グラファイト、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチエニレンビニレン、ポリパラフェニレンビニレン等が挙げられる。ソース電極およびドレイン電極は、上記導電性物質の中でも半導体層との接触面においてオーミックに接続されるものが好ましい。

#### 【0115】

次に、前記一般式(I)～(X)のいずれかで示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料を用いた有機薄膜トランジスタの製造方法、及びそれにより得られる有機薄膜トランジスタに関して、詳細に説明する。

#### 【0116】

本発明の有機薄膜トランジスタの有機半導体膜は湿式法にて成膜される。

#### 【0117】

具体的には、前記一般式(I)～(X)のいずれかで示される繰り返し単位を有する重合体を主成分とする有機半導体材料の溶液を塗布した後、その溶液に含まれる溶媒を乾燥させることによって、有機半導体層を形成することができる。

#### 【0118】

上記有機半導体層は、表面エネルギー密度（単位面積当たりの表面エネルギー）が25 mN/m（ミリニュートン毎メートル）以上40 mN/m以下の値を持つゲート絶縁膜（層）上に積層することが好ましく、ゲート絶縁膜の表面エネルギー密度が上記範囲の場合には、有機半導体層のスピンコーティングによる製膜性及び閾値電圧特性等の点で好ましい。

#### 【0119】

ここで、上記表面エネルギー密度は、ジスマンプロット法により求められるものである。該ジスマンプロット法とは、ジスマン氏が行なった溶液の液滴と固体表面との接触角から表面エネルギー密度を求める方法である。

#### 【0120】

即ち、表面張力の異なる各種溶液を用い、それぞれ固体表面での液滴の接触角を測定する。表面張力を横軸に、液滴の接触角の余弦（ $\cos$ ）を縦軸にプロットすると、直線関係が得られる。得られた直線を外挿し、 $\cos \theta = 1$ （交点）を与える横軸（表面張力値）をその固体の臨界表面張力（又は限界表面張力）と呼び、固体表面が液体に対して濡れ

やすいか否か（濡れ性）を定量化するときに使われる。

【0121】

本発明では、この臨界表面張力を単に固体表面の表面エネルギー密度と呼ぶ。

【0122】

上記ゲート絶縁膜の表面エネルギー密度は、シランカップリング剤を用いてゲート絶縁膜の表面を改質することによって、調整することができる。

【0123】

具体的には、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）等の蒸気で満たされた密閉容器に被処理物を挿入し、室温で所望の時間の間放置し、その後ポストバークすることによって、被処理物の表面改質を行なうことができる。

【0124】

湿式法に関しては、スピンコーティング、孔版印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷法などの周知の印刷法によって成膜することができる。

【0125】

スピンコーティングは、回転による遠心力を用い、基板に塗膜を得る方法である。しかしながら、スピンコーティングには、回転により、回転体（基板）と空気界面での相対的な位置変化にともなう、いわゆる風の影響により、溶媒の急激な乾燥が生じ、均一な塗布成膜ができないという問題がある。

【0126】

従って、カップスピン法にて成膜することが好ましい。カップスピン法は、次の工程（1）及び（2）によって行なわれる方法である。

【0127】

（1）カップ（容器）の底面に、基板を固定し、コーティング溶液を配置させる。

【0128】

（2）その後、容器を密閉し（蓋をする）、容器ごと回転し、成膜する。

このカップスピンの利点は、密閉空間内では、回転体と空気の相対的な位置変化が生じず、風の影響を受けない。また、溶媒の蒸気で密閉空間が飽和され、急激な乾燥を防止することができる。

【0129】

本発明の有機半導体材料のスピンコート法による成膜には、特にこのカップスピン法が好ましい。

【0130】

また、有機半導体膜の表面粗さとトランジスタ性能との間には相関関係があり、平坦で均一な膜ほどキャリア（ホール又は電子）の移動度（トランジスタ材料の物性）が向上する。

【0131】

各種、成膜条件により、有機半導体膜の表面粗さとキャリアの移動度を調べたところ、有機半導体層の表面粗さが、PV値で1nm以下の平坦な膜が好適であった。

【0132】

表面粗さの測定法（定義）は、次の工程（1）及び（2）によって行なわれる方法である。（1）操作型プローブ顕微鏡（AFM）を用い、走査領域 $0.5\mu\text{m}\times 0.5\mu\text{m}$ の範囲で、膜の表面形状を測定する。（2）ベースライン補正後、走査領域における最大高さ及び最小低さの差（表面における最大の凹凸差）をPV値（peak to valley：山谷差）とし、このPV値で膜の平坦さを定量化する。

【0133】

また、塗膜の乾燥による成膜では、膜の平坦さが、用いる有機溶媒に影響されることを見出した。

【0134】

有機溶媒として重要な性質としては、溶質との溶解性、表面張力、粘度、蒸気圧（沸点）などが挙げられる。

## 【0135】

各種の有機溶媒を用い、成膜後の平坦性を測定したところ、テトラヒドロフラン（THF）がもっとも平坦な膜を与えることを見出した。

## 【0136】

さらに、溶媒の乾燥過程を考慮すると、一成分の溶媒より、多成分の溶媒を用いることで、溶媒の蒸発状態を制御することができる。本発明においては、THFを主成分とし、他の溶媒を第二の成分としてTHFに添加することによって、良好な結果を得ることができる。

## 【0137】

さらに、塗膜をポストバーク処理することで、膜内に残存する溶媒を除去することができる。残存する溶媒は、有機半導体の性能に影響を及ぼす。そして、残存する溶媒の積極的な除去としては、加熱乾燥法が挙げられる。

## 【0138】

本発明の有機半導体材料に関しては、加熱温度と移動度との関係から、溶媒乾燥の処理温度を余り高くすることは好ましくない。これらの有機半導体材料については、150℃以下の処理温度で乾燥させることが望ましい。

## 【0139】

次に、トランジスタの性能評価について図2及び3を用いて説明する。有機半導体の電界効果によるキャリアの移動度は、以下の式

$$I_{ds} = \mu C_{in} W (V_g - V_{th})^2 / 2L$$

を用いて算出される。ただし、 $C_{in}$ はゲート絶縁膜の単位面積当たりのキャパシタンス、 $W$ はチャネル幅、 $L$ はチャネル長、 $V_g$ はゲート電圧、 $I_{ds}$ はソース・ドレイン電流、 $\mu$ はキャリアの移動度、 $V_{th}$ はチャネルが形成し始めるゲートの閾値電圧である。

## 【0140】

図2は、ソース・ドレイン間の電圧 $V_{DS} = -20V$ における有機TFETの特性を示すグラフである。図2に示すように、ソース・ドレイン間に $-20V$ を印加して、ゲート電圧を10から $-20V$ 挿引した際のソース・ドレイン電流を測定する。なお、図2に示すグラフ中、 $V_g = -20V$ における $I_{DS}$ 値が、有機TFETのオン電流となる。

## 【0141】

また、図3に示すように、上記条件で測定されたソース・ドレイン電流の平方根をゲート電圧に対しプロットして直線近似を行なう。近似曲線においてソース・ドレイン電流の平方根が0Aになるゲート電圧値を閾値電圧 $V_{th}$ と定義する。

## 【0142】

本発明の一つの態様によれば、コストパフォーマンスに優れ、高い移動度を有し、閾値電圧が制御され、かつ従来公知のポリチオフェン系材料を用いた場合と比較して、オンオフ比に優れた良好な特性を示す優れた有機薄膜トランジスタが提供される。

## 【0143】

本発明の別の態様によれば、従来公知のペンタセン、フタロシアニン材料では不可能であった溶媒への良好な溶解性が得られ、湿式成膜技術にて簡便に製造できるコストパフォーマンスに優れた有機薄膜トランジスタが提供される。

## 【0144】

本発明のまた別の態様によれば、湿式成膜技術にて簡便に製造できる為にコストパフォーマンスに優れ、かつ良好な特性を示す、優れた絶縁ゲート型の有機薄膜トランジスタの提供が可能となる。

## 【0145】

本発明のさらに別の態様によれば、良好な特性を示す優れた有機薄膜トランジスタのコストパフォーマンスに優れた湿式製造方法が提供される。

## 【0146】

## [実施例]

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

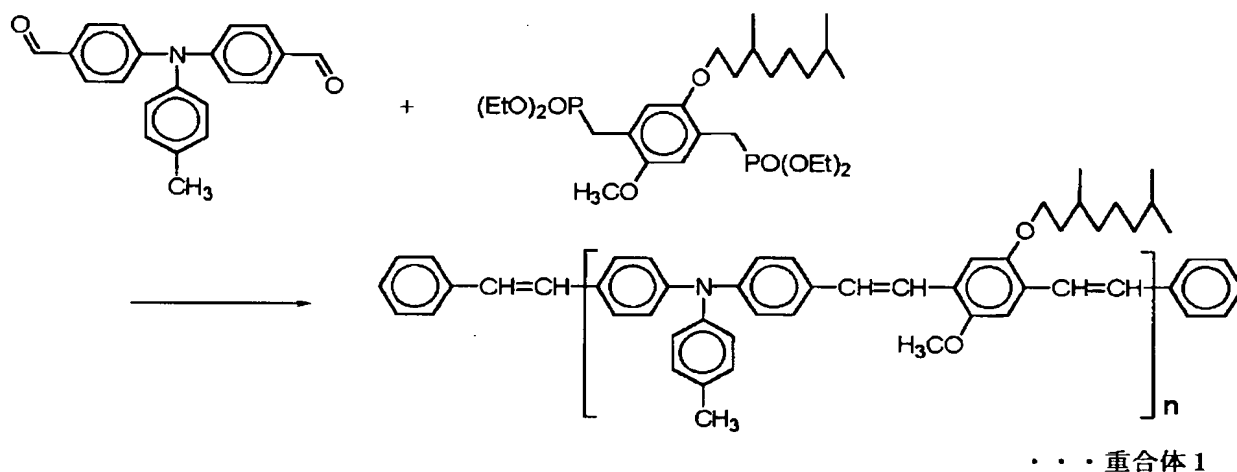
【 0 1 4 7 】

先ず本発明における有機半導体材料の製造例を示す。

### 合成例 1 (重合体 1 の合成)

【 0 1 4 8 】

【化 4 6】



100 ml 四つ口フラスコに、上記のジアルデヒド 0.852 g (2.70 mmol) 及びジホスホネート 1.525 g (2.70 mmol) を入れ、窒素置換してテトラヒドロフラン 75 ml を加えた。この溶液にカリウム *t*-ブトキシドの 1.0 mol dm<sup>-3</sup> テトラヒドロフラン溶液 6.75 ml (6.75 mmol) を滴下し室温で 2 時間攪拌した後、ベンジルホスホン酸ジエチル及びベンズアルデヒドを順次加え、さらに 2 時間攪拌した。酢酸およそ 1 ml を加えて反応を終了し、溶液を水洗した。溶媒を減圧留去した後テトラヒドロフラン及びメタノールを用いて再沈殿による精製を行ない、重合体 1 を 1.07 g 得た。収率 73%。

【0 1 4 9】

元素分析值 (計算值) ; C : 84.25% (84.02%), H : 8.20% (7.93%), N : 2.33% (2.45%)。

**【 0 1 5 0 】**

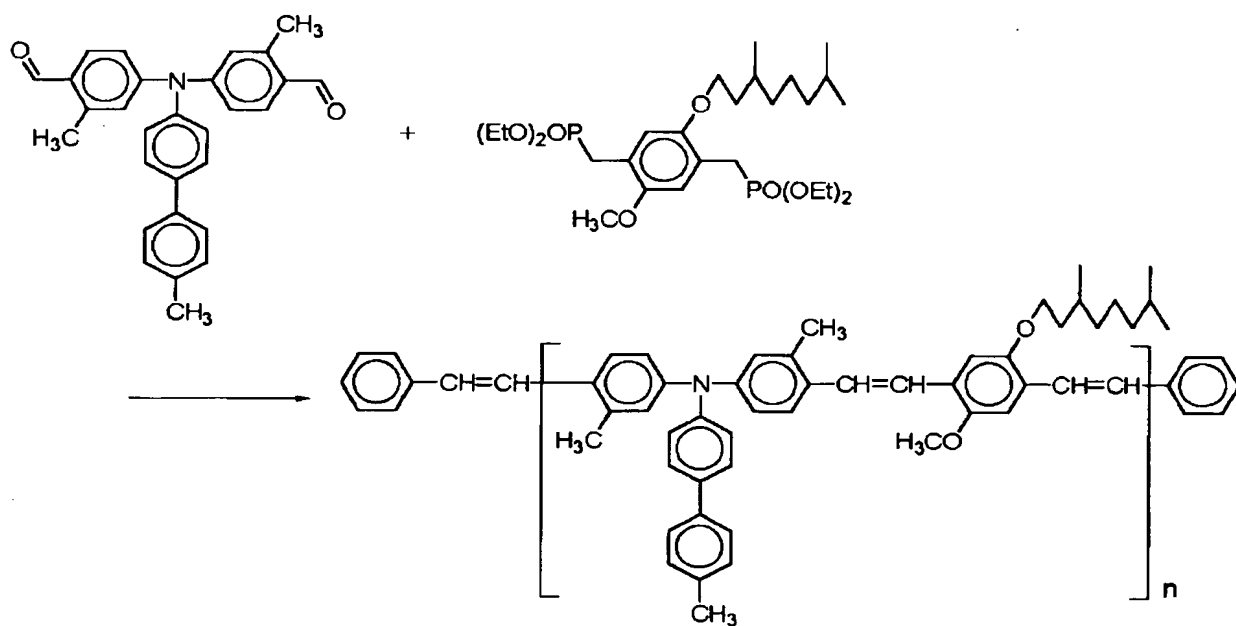
示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は117℃であった。GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量は8500、重量平均分子量は20000であった。

【 0 1 5 1 】

### 合成例 2 (重合体 2 の合成)

**【 0 1 5 2 】**

## 【化 4 7】



・・・重合体 2

合成例 1 と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド 419 (5 mg (1.00 mmol)) 及びジホスホネート 564 (5 mg (1.00 mmol)) から重合体 2 を 518.3 mg 得た。収率 62%。

## 【0153】

元素分析値 (計算値) ; C : 85.18% (85.55%), H : 8.03% (7.63%), N : 2.10% (2.08%)。

## 【0154】

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は 133℃であった。GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 39200、重量平均分子量は 116000 であった。

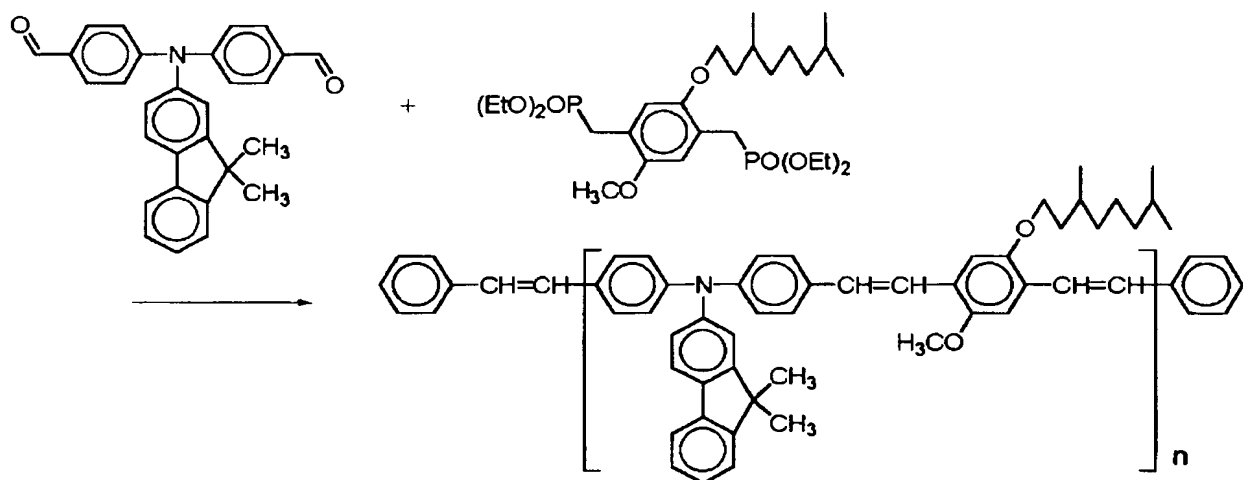
## 【0155】

合成例 3 (重合体 3 の合成)

## 【0156】



## 【化 48】



・・・重合体3

合成例 1 と同様の操作を行ない、上記ジアルデヒド 1.00 g (2.40 mmol) 及びジホスホネート 1.35 g (2.40 mmol) から重合体 3 を 1.32 g 得た。収率 82%。

## 【0157】

元素分析値 (計算値) ; C : 85.33% (85.55%), H : 7.86% (7.63%), N : 2.30% (2.08%)。

## 【0158】

示差走査熱量測定から求めたガラス転移温度は 152℃であった。GPC により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 44400、重量平均分子量は 118000 であった。

## 【0159】

## 実施例 1

Al 電極が蒸着された PET 基板上に、合成例 1 に記載したプロセスによって製造された有機半導体材料の 10 wt% のテトラヒドロフラン溶液をブレード塗工し、膜厚およそ 10 μm の薄膜を形成した。この半導体フィルム上にさらに金電極を蒸着し、サンドイッチセルを作製した。このセルを用いて、タイムオブフライト法により有機半導体材料のキャリア移動度を測定したところ、 $4.1 \times 10^5$  V/cm の電界強度において  $6.1 \times 10^{-3}$  (cm<sup>2</sup>/Vsec) の高いキャリア移動度が観測され、優れた性能を有することが示された。

## 【0160】

## 実施例 2

合成例 2 に記載したプロセスによって製造された有機半導体材料を用いた以外は実施例 1 と同様の方法によりサンドイッチセルを作製した。このセルを用いて、タイムオブフライト法により有機半導体材料のキャリア移動度を評価したところ、 $2.9 \times 10^5$  V/cm の電界強度において  $1.7 \times 10^{-3}$  (cm<sup>2</sup>/Vsec) の高いキャリア移動度が観測され、優れた性能を有することが示された。

## 【0161】

## 実施例 3

合成例 3 に記載したプロセスによって製造された有機半導体材料を用いた以外は実施例

1と同様の方法によりサンドイッチセルを作製した。このセルを用いて、タイムオブフライト法により有機半導体材料のキャリア移動度を評価したところ、 $2.4 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度において $1.6 \times 10^{-3} (\text{cm}^2/\text{Vsec})$ の高いキャリア移動度が観測され、優れた性能を有することが示された。

#### 【0162】

##### 実施例 4

合成例 1 に記載したプロセスによって製造された有機半導体材料を用いて図 1 A に示される構造の薄膜デバイスを作製した。p-ドーピングされてゲートとして作用するシリコン基板表面を熱酸化して  $\text{SiO}_2$  の絶縁層を 50 nm 形成した後、酸化膜を片面だけ除去し、除去した面に Al を蒸着してゲート電極とした。次に該  $\text{SiO}_2$  の絶縁層上にチャネル長  $40 \mu\text{m}$ 、チャネル幅 10 mm となるようにソース・ドレイン電極の Au/Cr 膜を蒸着した。引き続き合成例 1 にて製造した重合体 1 の約 1.0 wt % のトルエン溶液をスピコートして乾燥することにより有機半導体層を作製した。

#### 【0163】

このようにして作製した有機 TFT のトランジスタ特性を図 4 に示す。図から明らかに、作製したデバイスは良好なトランジスタ特性を示した。

#### 【0164】

また、以下の式を用いて有機半導体の電界効果移動度を算出した。

#### 【0165】

$$I_{ds} = \mu C_{in} W (V_g - V_{th})^2 / 2L$$

(ただし、 $C_{in}$  はゲート絶縁膜の単位面積あたりのキャパシタンス、 $W$  はチャネル幅、 $L$  はチャネル長、 $V_g$  はゲート電圧、 $I_{ds}$  はソースドレイン電流、 $\mu$  は移動度、 $V_{th}$  はチャネルが形成し始めるゲートの閾値電圧である。)

作製した TFT の移動度は  $3.5 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{Vsec})$  であった。

#### 【0166】

またオンオフ比 ( $V_{ds} = -20 \text{ V}$ 、 $V_g = -20 \text{ V}$  における  $I_{ds}$  と、 $V_{ds} = -20 \text{ V}$ 、 $V_g = +10 \sim -20 \text{ V}$  の範囲内で観測された最小の  $I_{ds}$  の比) は  $5 \times 10^3$  で、閾値電圧は 2.5 V であった。以上のように、作製した有機 TFT は優れた特性を示した。

#### 【0167】

##### 実施例 5

合成例 1 に記載したプロセスによって調製された有機半導体材料を用いて図 1 B に示される構造の薄膜デバイスを作製した。p-ドーピングされてゲートとして作用するシリコン基板表面を熱酸化して  $\text{SiO}_2$  の絶縁層を 50 nm 形成した後、酸化膜を片面だけ除去し、除去した面に Al を蒸着してゲート電極とした。次に該  $\text{SiO}_2$  の絶縁層上に合成例 1 にて製造した重合体 1 の約 1.0 wt % のトルエン溶液をスピコートして乾燥することにより、膜厚 20 nm の有機半導体層を作製した。乾燥した後、有機半導体層上にチャネル長  $40 \mu\text{m}$ 、チャネル幅 10 mm のソース・ドレイン電極の Au を蒸着した。

#### 【0168】

このようにして作製した有機 TFT のトランジスタ特性を図 5 に示す。図から明らかに、作製したデバイスは良好なトランジスタ特性を示した。

#### 【0169】

また、作製した TFT の移動度は  $3.2 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{Vsec})$  であり、オンオフ比は  $5 \times 10^3$  で、閾値電圧は 2.7 V 以上であった。以上のように、作製した有機 TFT は優れた特性を示した。

#### 【0170】

##### 実施例 6

合成例 2 に記載したプロセスによって製造された有機半導体材料を用いた以外は、実施例 4 記載の方法に従って図 1 A に示される構造の薄膜デバイスを作製した。作製した有機 TFT は、実施例 4 同様の優れたトランジスタ特性を示した。

## 【0171】

## 実施例 8

合成例 3 に記載したプロセスによって製造された有機半導体材料を用いた以外は、実施例 4 記載の方法に従って図 1 A に示される構造の薄膜デバイスを作製した。作製した有機 TFT は、実施例 4 同様の優れたトランジスタ特性を示した。

## 【0172】

## 実施例 10

合成例 2 に記載したプロセスによって製造された有機半導体材料を用いた以外は、実施例 5 記載の方法に従って図 1 B に示される構造の薄膜デバイスを作製した。作製した有機 TFT は、実施例 5 同様の優れたトランジスタ特性を示した。

## 【0173】

作製した TFT のオン電流は  $-0.493 \mu\text{A}$ 、閾値電圧は  $1.95 \text{ V}$ 、移動度は  $1.01 \times 10^{-4} (\text{cm}^2 / \text{V s e c})$  であり、オンオフ比は 1200 であった。

## 【0174】

## 実施例 11

合成例 3 に記載したプロセスによって製造された有機半導体材料を用いた以外は、実施例 5 記載の方法に従って図 1 B に示される構造の薄膜デバイスを作製した。作製した有機 TFT は、実施例 5 同様の優れたトランジスタ特性を示した。

## 【0175】

作製した TFT のオン電流は  $-0.483 \mu\text{A}$ 、閾値電圧は  $3.35 \text{ V}$ 、移動度は  $8.76 \times 10^{-5} (\text{cm}^2 / \text{V s e c})$  であり、オンオフ比は 1000 であった。

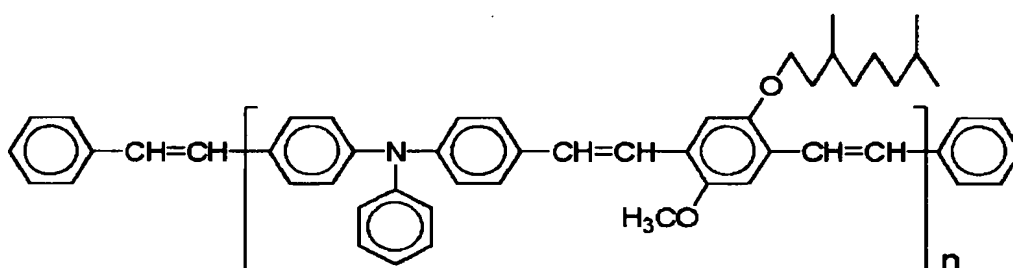
## 【0176】

## 実施例 12

合成例 1 と同様の操作により製造した、下記構造式

## 【0177】

## 【化 4 9】



で示される有機半導体材料（数平均分子量 47900、重量平均分子量 152700、ガラス転移温度  $132^\circ\text{C}$ ）を用いて、実施例 5 に記載のプロセスに従って図 1 B に示される構造のデバイスを作製した。

作製した TFT のオン電流は  $-0.229 \mu\text{A}$ 、閾値電圧は  $2.54 \text{ V}$ 、移動度は  $4.46 \times 10^{-5} (\text{cm}^2 / \text{V s e c})$  であり、オンオフ比は 1900 であった。優れた特性を示した。

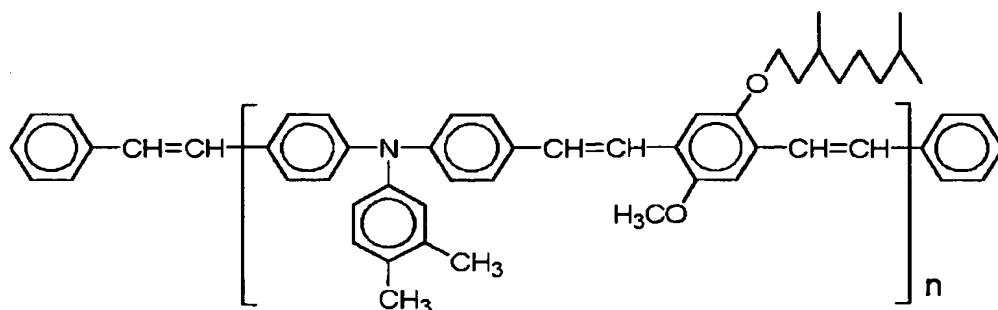
## 【0178】

## 実施例 13

合成例 1 と同様の操作により製造した、下記構造式

## 【0179】

## 【化50】



で示される有機半導体材料（数平均分子量 13200、重量平均分子量 32500、ガラス転移温度 122℃）を用いて、実施例 5 に記載のプロセスに従って図 1 B に示される構造のデバイスを作製した。

## 【0180】

作製した TFT のオン電流は  $-0.335 \mu\text{A}$ 、閾値電圧は 2.65 V、移動度は  $6.45 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$  であり、オンオフ比は 3500 であった。優れた特性を示した。

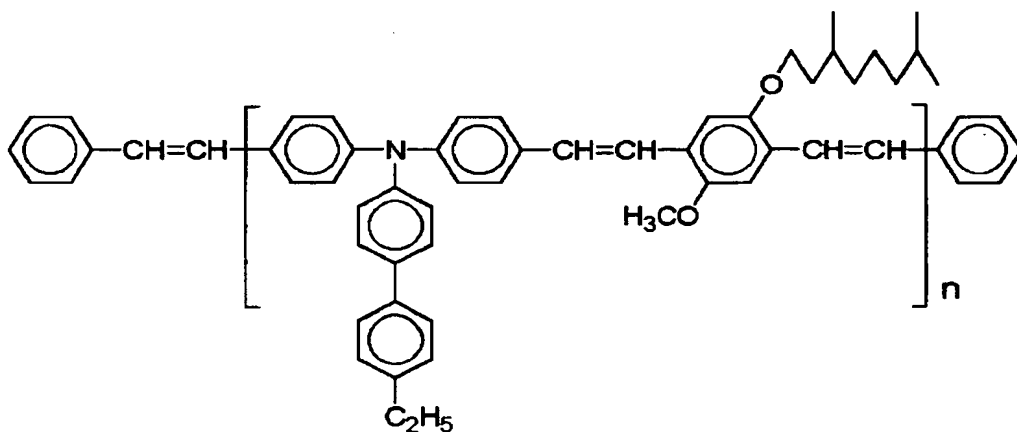
## 【0181】

## 実施例 14

合成例 1 と同様の操作により製造した、下記構造式

## 【0182】

## 【化51】



で示される有機半導体材料（数平均分子量 22700、重量平均分子量 51900）を用いて、実施例 5 に記載のプロセスに従って図 1 B に示される構造のデバイスを作製した。

## 【0183】

作製した TFT のオン電流は  $-0.574 \mu\text{A}$ 、閾値電圧は 1.01 V、移動度は  $1.28 \times 10^{-4} \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$  であり、オンオフ比は 1500 であった。優れた特性を示した。

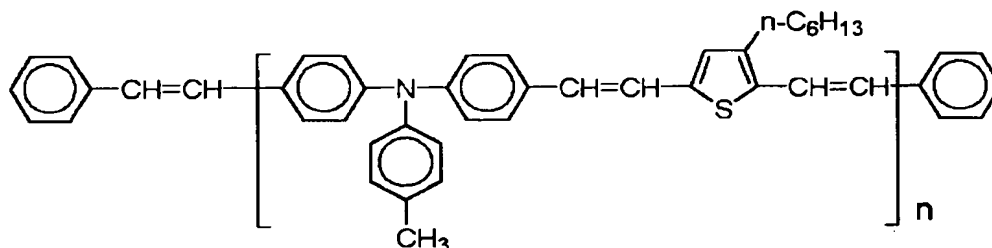
【0184】

実施例 15

合成例 1 と同様の操作により製造した、下記構造式

【0185】

【化 5 2】



で示される有機半導体材料（数平均分子量 7900、重量平均分子量 17200、ガラス転移温度 163℃）を用いて、実施例 5 に記載のプロセスに従って図 1 B に示される構造のデバイスを作製した。

【0186】

作製した TFT のオン電流は  $-0.361 \mu\text{A}$ 、閾値電圧は 3.84 V、移動度は  $6.27 \times 10^{-5} (\text{cm}^2 / \text{V s e c})$  であり、オンオフ比は 420 であった。優れた特性を示した。

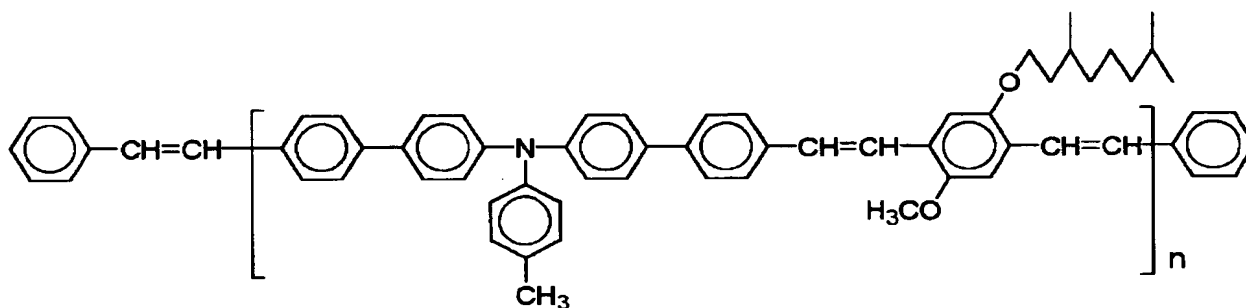
【0187】

実施例 16

合成例 1 と同様の操作により製造した、下記構造式

【0188】

【化 5 3】



で示される有機半導体材料（数平均分子量 35000、重量平均分子量 102800、ガラス転移温度 164℃）を用いて、実施例 5 に記載のプロセスに従って図 1 B に示される構造のデバイスを作製した。

【0189】

作製した TFT のオン電流は  $-0.137 \mu\text{A}$ 、閾値電圧は 0.37 V、移動度は  $3.26 \times 10^{-5} (\text{cm}^2 / \text{V s e c})$  であり、オンオフ比は 11200 であった。優れた

特性を示した。

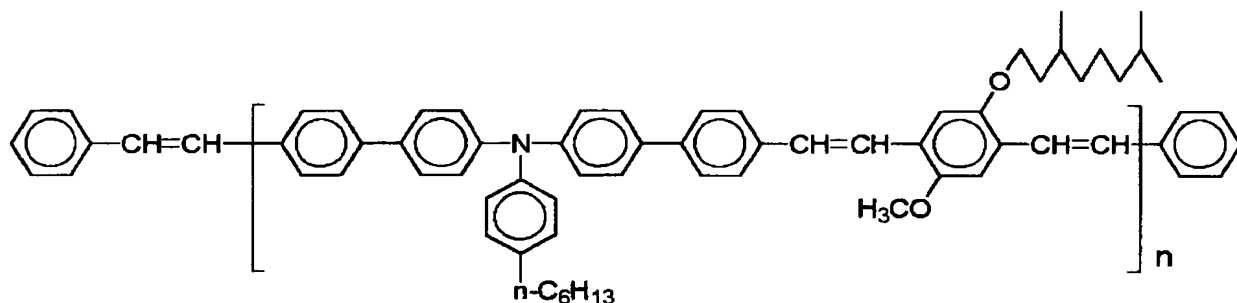
【0190】

実施例 17

合成例 1 と同様の操作により製造した、下記構造式

【0191】

【化 54】



で示される有機半導体材料（数平均分子量 29800、重量平均分子量 83000）を用いて、実施例 5 に記載のプロセスに従って図 1 B に示される構造のデバイスを作製した。

【0192】

作製した TFT のオン電流は  $-0.111 \mu\text{A}$ 、閾値電圧は  $-1.07 \text{ V}$ 、移動度は  $3.07 \times 10^{-5} (\text{cm}^2 / \text{V s e c})$  であり、オンオフ比は 1700 であった。優れた特性を示した。

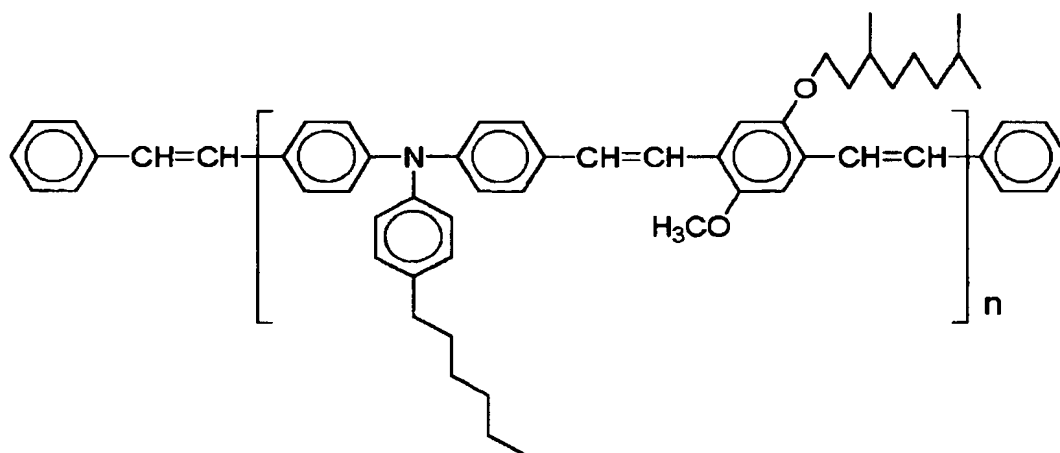
【0193】

実施例 18

合成例 1 と同様の操作により製造した、下記構造式

【0194】

【化 55】



で示される重合体（数平均分子量 36700、重量平均分子量 150000、ガラス転移温度  $96^\circ\text{C}$ ）からなる有機半導体材料を用いて、実施例 5 に記載のプロセスに従って図 1

B に示される構造のデバイスを作製した。作製したデバイスは、移動度  $5 \times 10^{-4}$  ( $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ )、オンオフ比  $1 \times 10^4$  以上の優れた特性を示した。

【0195】

比較例 1

有機半導体層としてポリ-3-ヘキシルチオフェンを用いた以外は実施例 5 と同様の方法により、図 1 B に示される構造の薄膜デバイスを作製した。このようにして作製した有機 TFT のトランジスタ特性を図 6 に示す。作製した有機 TFT における移動度は  $7.76 \times 10^{-5}$  ( $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ ) と比較的高かったが、オフ電流 ( $V_g = 0 \text{ V}$  の場合の  $I_{ds}$ ) が大きい為に、オンオフ比は 10 程度であった。

【0196】

図 4 及び図 5 と、図 6 を対比すると、何れもトランジスタ動作をしているものの、図 6 では  $V_g = 0 \text{ V}$  における  $I_{ds}$  が大きいためにオンオフ比が非常に悪いのに対して、図 4 及び図 5 では  $V_g = 0 \text{ V}$  における  $I_{ds}$  はほぼ 0 であり、オンオフ比が非常に優れているのが明瞭である。

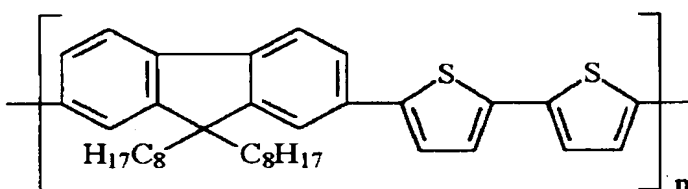
【0197】

比較例 2

SCIENCE Vol. 290, 15 DECEMBER 2000, p. 2123  
にて示されている典型的な有機半導体材料として、下記構造式

【0198】

【化 56】



で示されるジオクチルフルオレンジチオフェン共重合体（数平均分子量 19500、重量平均分子量 51500）を用いて、実施例 5 と同じ方法で TFT を作製した。

【0199】

【表 1】

オン電流 (A)	閾値電圧 (V)	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ )	オンオフ比
$-2.32 \times 10^{-8}$	0.09	$5.69 \times 10^{-6}$	1400

この TFT のオンオフ比は比較的良好なものの、移動度は 1 桁以上低く、本発明の材料の有効性が示される。

【0200】

実施例 19

トルエン、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、ジオキサンなどの各種有機溶媒を用いて重合体 A の 1 重量% 溶液を作製し、カップスピン法にて有機半導体層を成膜した。

【0201】

膜の凹凸はAFM（走査範囲  $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ ）観察により山谷差を求めた。

【0202】

結果を表2に示す。

【0203】

【表2】

トルエン	33.4 nm
THF	0.76 nm
クロロホルム	210 nm
ジクロロメタン	156 nm
ジオキサン	10.6 nm

さらにトルエン80%、パラキシレン20%の混合溶液を溶媒に用いて同様の評価を行ったところ、山谷差は0.56 nmであった。

【0204】

重合体1を用いてトルエン80%、パラキシレン20%からなる溶媒にてスピンコート塗布液を調整し、実施例1に示すTF Tを作製した。結果を表3に示す。

【0205】

【表3】

重合体	オン電流 (A)	閾値電圧 (V)	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ )
1	$-1.41 \times 10^{-6}$	2.23	$4.30 \times 10^{-4}$

実施例5で示す移動度に対して約13倍の移動度の改善があった。また比較例2で示す従来材料と比較すると、76倍の移動度の改善があった。

【0206】

半導体膜の表面粗さとTF T特性の詳細な検討を行ったところ、表面粗さ（山谷差）で10 nm以下、好ましくは1 nm以下で、TF T特性は向上した。

【0207】

実施例20

実施例5で示すTF T構造（但し、有機半導体溶液はトルエン80%、パラキシレン20%使用）の作製時における、乾燥温度とTF T性能の関係を図7に示す。

【0208】

図7より明らかなように移動度は乾燥温度160℃にて急激に減少し、その後ほぼ一定となる。従って、150℃以下の処理温度で乾燥することが好ましいことが理解される。

【0209】

実施例21

ゲート絶縁膜をHMD S処理し、重合体1を用いた以外は実施例5と同様の方法でTF



Tを作製した。ただし、有機半導体溶液はトルエン80%、パラキシレン20%使用。

【0210】

結果を表4に示す。

【0211】

【表4】

重合体	オン電流 (A)	閾値電圧 (V)	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ )
1	$-1.85 \times 10^{-6}$	-1.12	$8.29 \times 10^{-4}$

比較例2で示す移動度に対して146倍の移動度の向上があった。

【0212】

さらに、トランジスタは、エンハンスメントモードを示し、閾値電圧は、-1.12Vとなり、これは、トランジスタ駆動上、大変好適である。

【0213】

HMD S処理時間、その後の熱処理温度を変化させ、さらにオクタデシルトリクロロシランなどの表面改質剤を用いて、表面エネルギーの適正範囲を検討した。

【0214】

表面エネルギー密度はジスマンプロットから求め、標準試験溶液として、水、グリセリン、ホルムアミド、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールを用いて評価した。表面エネルギー密度が25mN/mより低い場合、スピンコーティングによる成膜ができず（塗布液がはじかれる）、40mN/mを超えた場合では、閾値電圧は正（デプレッションモード）で好ましくなく、良好な結果を与える表面エネルギー密度は25mN/m以上40mN/m以下の範囲であった。

【0215】

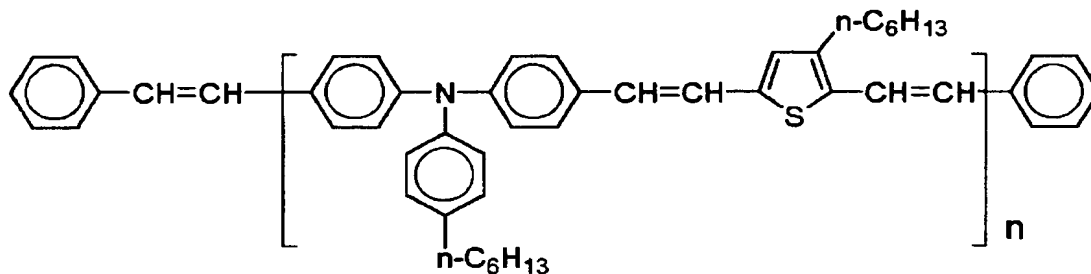
実施例22

ゲート絶縁膜をHMD S処理し、表面エネルギー密度を28mN/mにし、下記構造式

【0216】



## 【化 58】



で示される有機半導体材料（数平均分子量 15500、重量平均分子量 48700、ガラス転移温度 126℃）を用いて、実施例 21 に記載のプロセスに従って図 1B に示される構造のデバイスを作製した。作製したデバイスは、エンハンスメント動作を示し、移動度  $3.6 \times 10^{-4}$  ( $\text{cm}^2/\text{Vs ec}$ )、オンオフ比  $1 \times 10^4$  以上の優れた特性を示した。

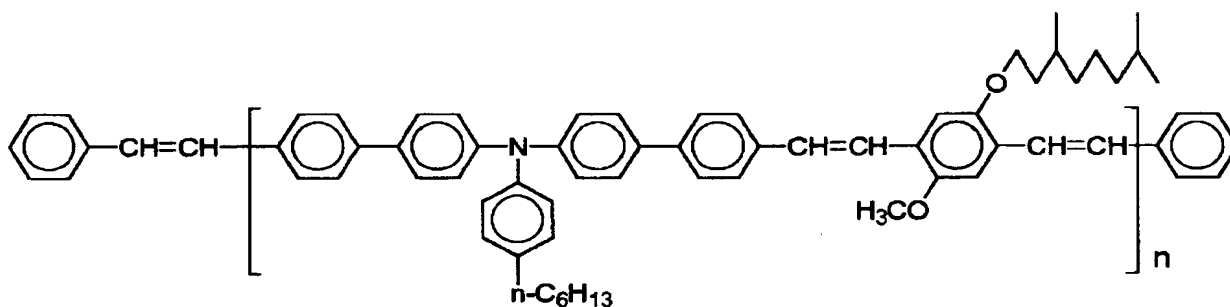
【0222】

実施例 24

合成例 1 と同様の操作により製造した、下記構造式

【0223】

【化 59】



で示される有機半導体材料（数平均分子量 29800、重量平均分子量 83000）を用いて、実施例 21 に記載のプロセスに従って図 1B に示される構造のデバイスを作製した。作製したデバイスは、エンハンスメント動作を示し、移動度  $3.1 \times 10^{-5}$  ( $\text{cm}^2/\text{Vs ec}$ )、オンオフ比  $2 \times 10^3$  以上の優れた特性を示した。

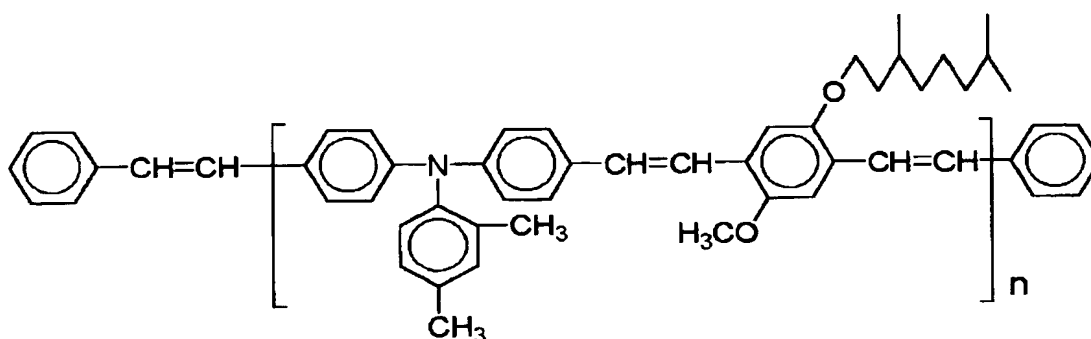
【0224】

実施例 25

合成例 1 と同様の操作により製造した、下記構造式

【0225】

【化 6 0】



で示される有機半導体材料（数平均分子量 19700、重量平均分子量 46700、ガラス転移温度 136℃）を用いて、実施例 16 に記載のプロセスに従って図 1 B に示される構造のデバイスを作製した。作製したデバイスは、エンハンスメント動作を示し、移動度  $1.1 \times 10^{-3} \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$ 、オンオフ比  $1 \times 10^4$  以上の優れた特性を示した。

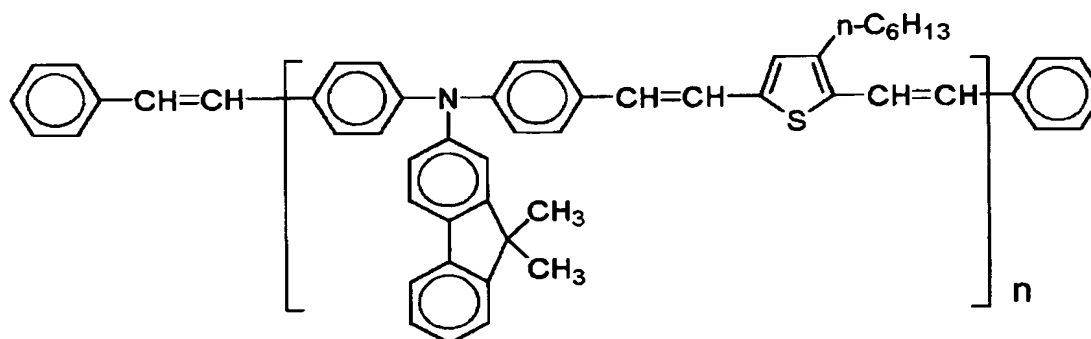
【 0 2 2 6 】

### 实施例 26

合成例 1 と同様の操作により製造した、下記構造式

【 0 2 2 7 】

【化 6 1】



で示される有機半導体材料（数平均分子量 11800、重量平均分子量 28400、ガラス転移温度 187℃）を用いて、実施例 21 に記載のプロセスに従って図 1 B に示される構造のデバイスを作製した。作製したデバイスは、エンハンスメント動作を示し、移動度  $2.62 \times 10^{-4}$  ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )、オンオフ比  $1 \times 10^4$  以上の優れた特性を示した。

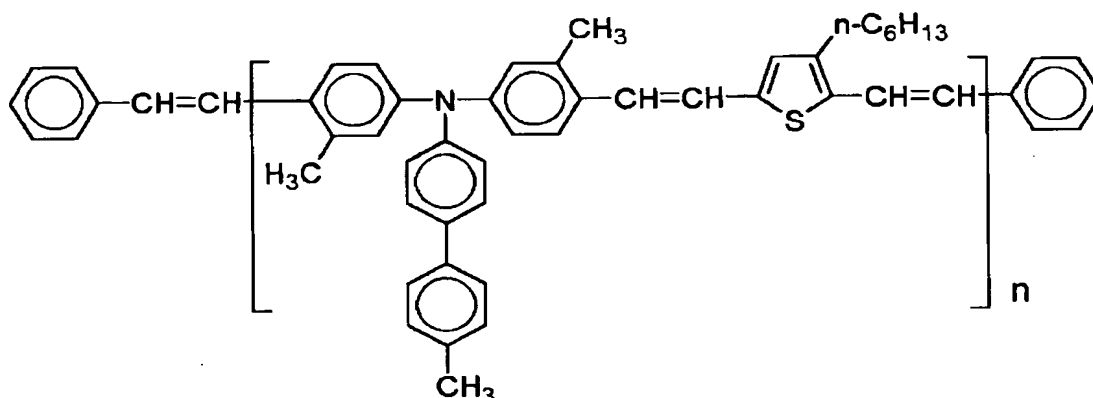
【 0 2 2 8 】

### 实施例 27

合成例 1 と同様の操作により製造した、下記構造式

【0 2 2 9】

## 【化 6 2】



で示される有機半導体材料（数平均分子量 8300、重量平均分子量 19900、ガラス転移温度 166℃）を用いて、実施例 21 に記載のプロセスに従って図 1 B に示される構造のデバイスを作製した。作製したデバイスは、エンハンスメント動作を示し、移動度  $1.0 \times 10^{-4} \text{ (cm}^2/\text{V s e c)}$ 、オンオフ比  $6.2 \times 10^3$  以上の優れた特性を示した。

## 【0230】

以上、本発明の実施例を具体的に説明してきたが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではなく、これら本発明の実施例を、本発明の主旨及び範囲を逸脱することなく、変更又は変形することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0231】

【図 1】 本発明の有機薄膜トランジスタの 4 種類の構成例の模式図である。

【図 2】 トランジスタの性能評価を説明するためのグラフである。

【図 3】 図 2 に示すトランジスタの特性を別の表示方法で示したグラフである。

【図 4】 実施例 4 で作製された有機薄膜トランジスタのトランジスタ特性を示すグラフである。

【図 5】 実施例 5 で作製された有機薄膜トランジスタのトランジスタ特性を示すグラフである。

【図 6】 比較例 1 で作製された有機薄膜トランジスタのトランジスタ特性を示すグラフである。

【図 7】 実施例 20 において有機半導体溶液の乾燥温度と TFT 性能との関係を示すグラフである。

## 【符号の説明】

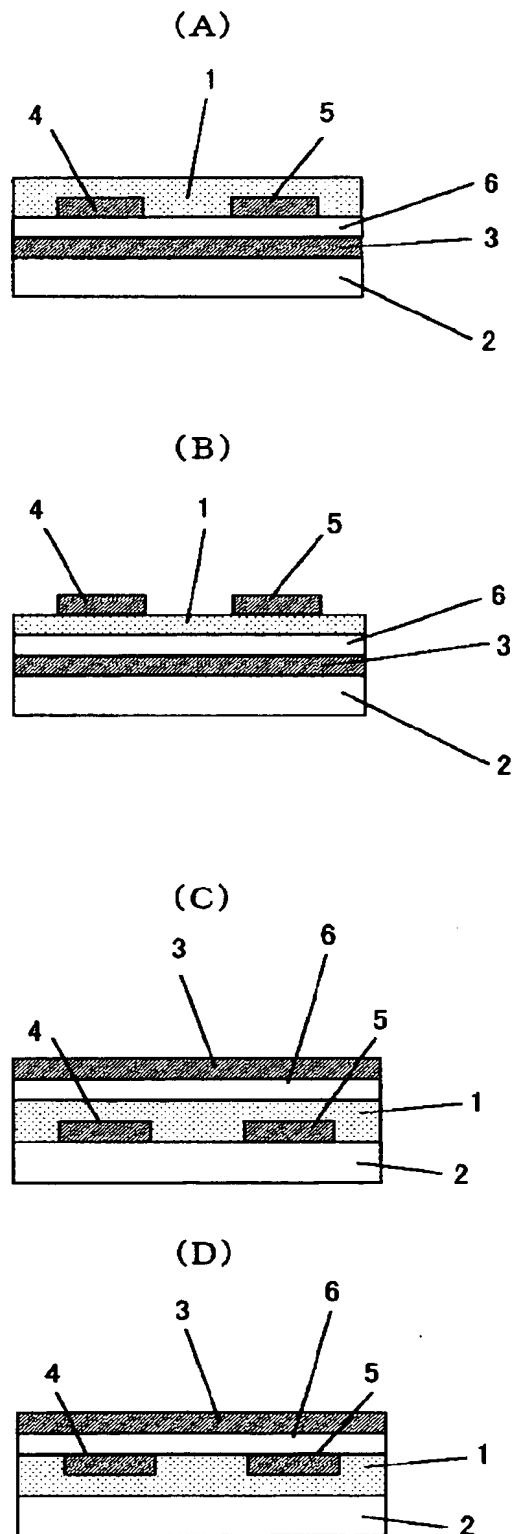
## 【0232】

- 1 有機半導体層
- 2 基板
- 3 ゲート電極
- 4 ソース電極
- 5 ドレイン電極
- 6 ゲート絶縁膜

【書類名】 図面

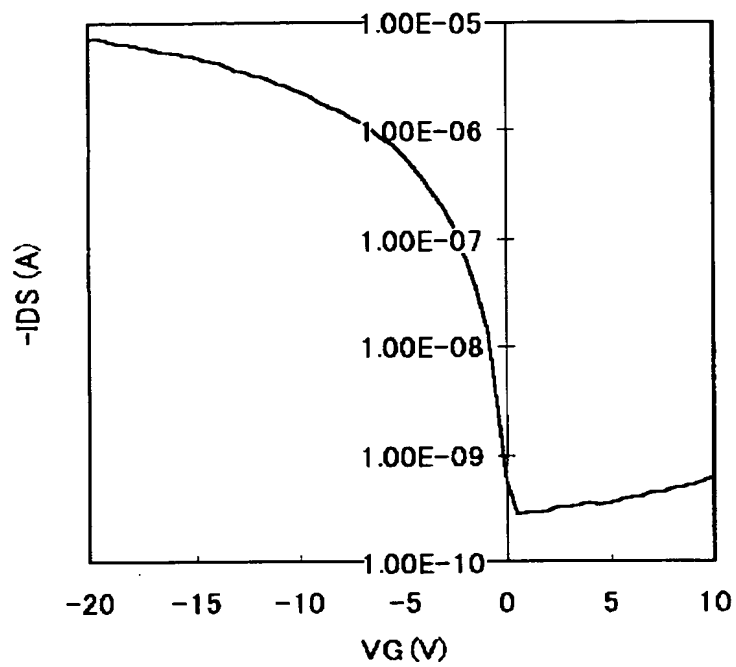
【図 1】

本発明の有機薄膜トランジスタの4種類の構成例の模式図



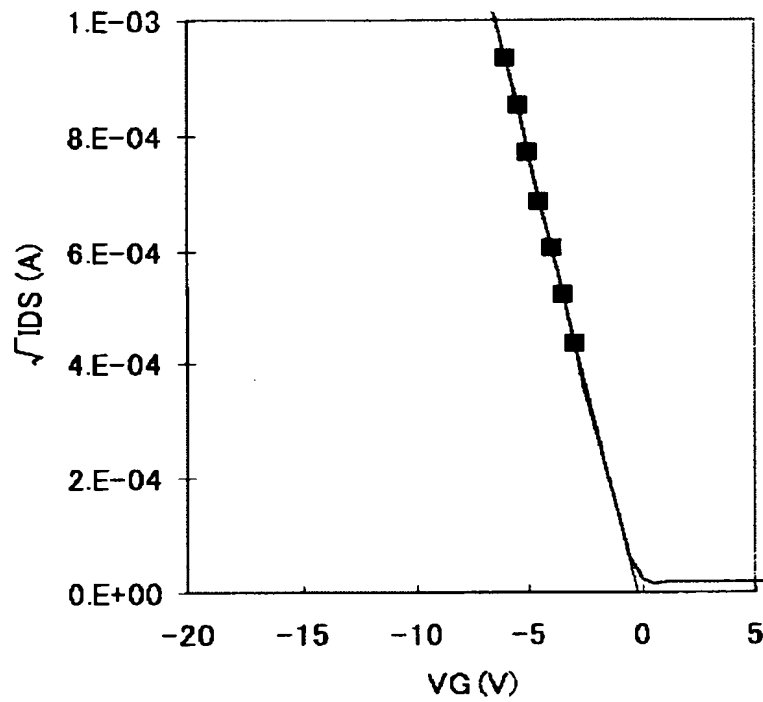
【図 2】

トランジスタの性能評価を説明するためのグラフ



【図 3】

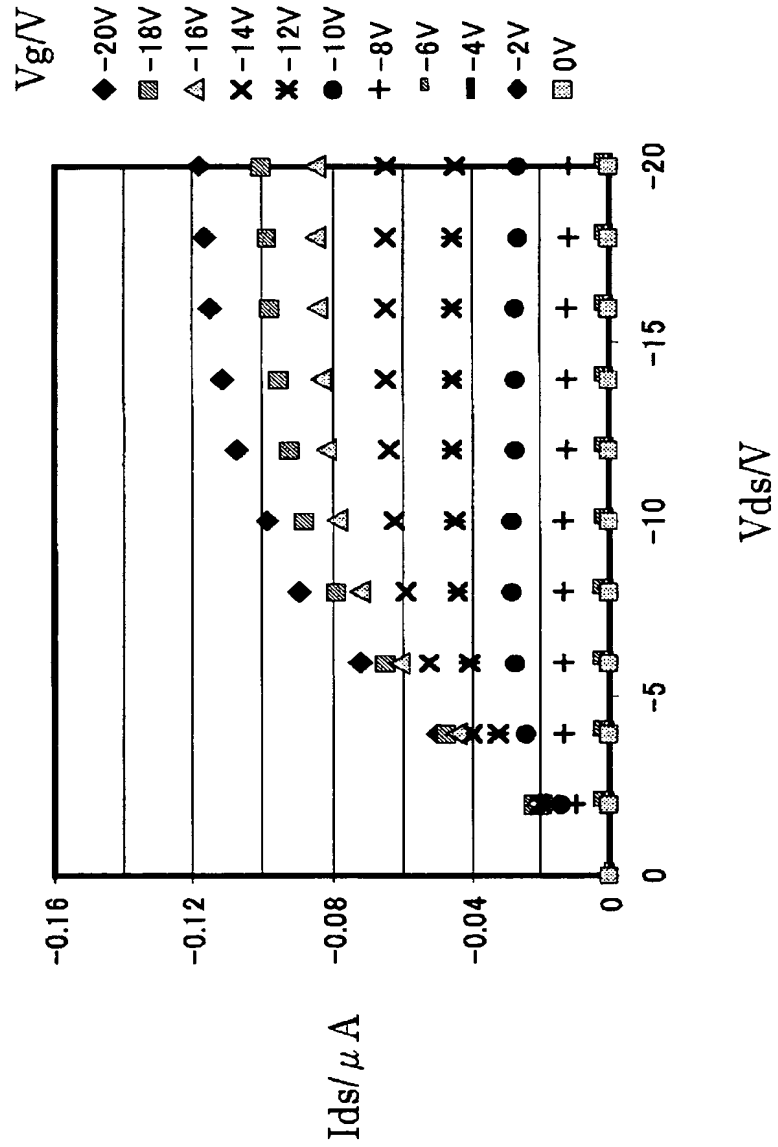
図2に示すトランジスタの特性を別の表示方法で示したグラフ





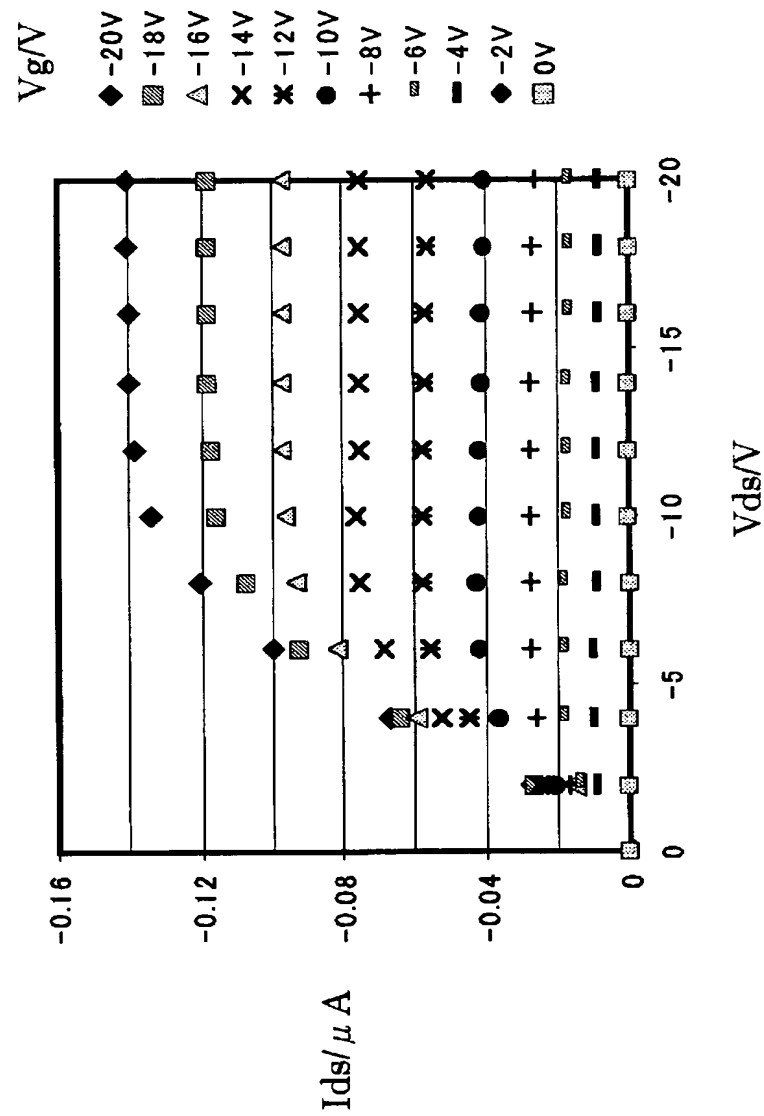
【図 4】

実施例4で作製された有機薄膜トランジスタのトランジスタ特性を示すグラフ



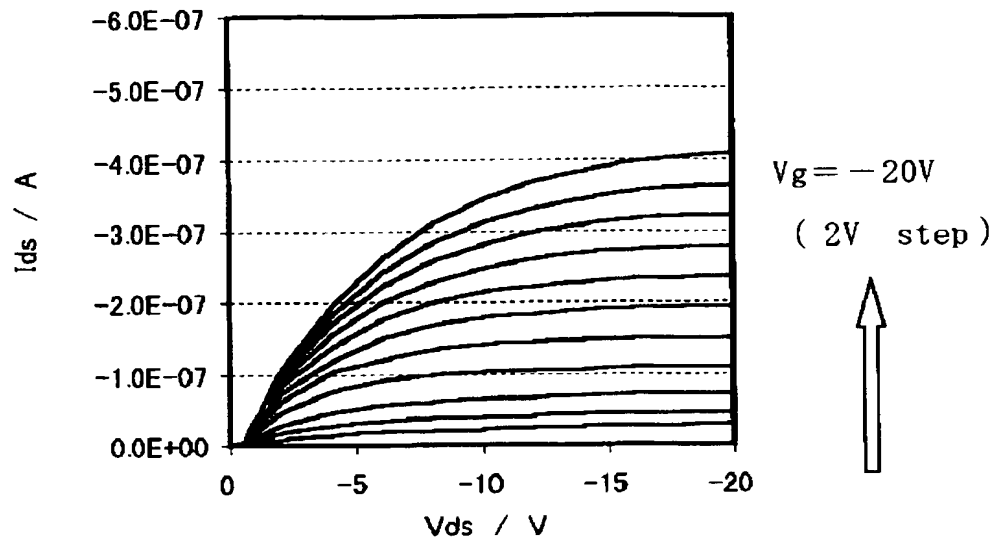
【図 5】

実施例5で作製された有機薄膜トランジスタのトランジスタ特性を示すグラフ



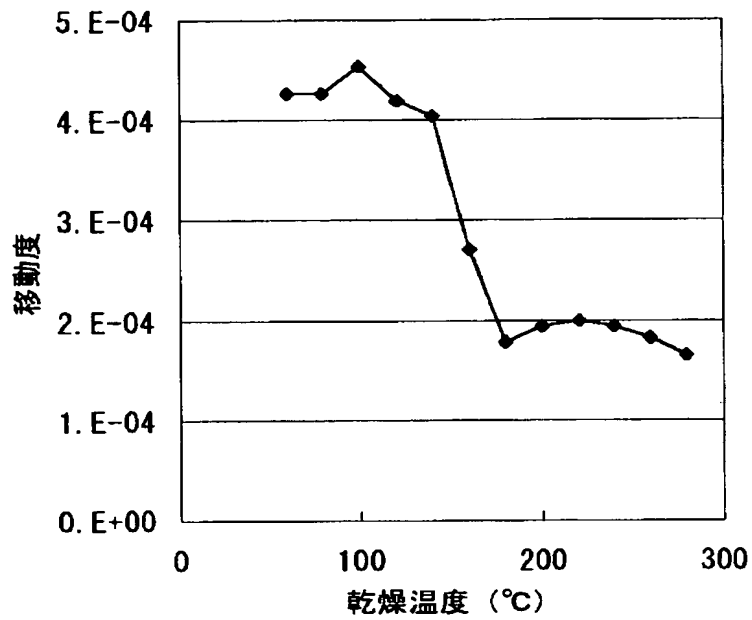
【図 6】

比較例1で作製された有機薄膜トランジスタのトランジスタ特性を示すグラフ



【図 7】

実施例20において有機半導体溶液の乾燥温度と  
TFT性能との関係を示すグラフ



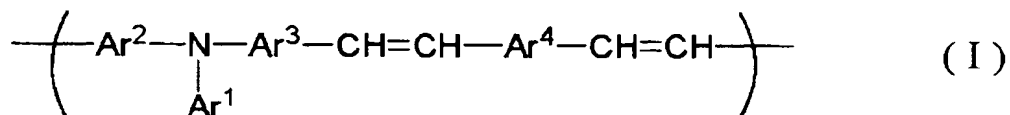
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 キャリア移動度が高く、オンオフ比も大きく、トランジスタ特性に優れ、かつ経時変化しにくく安定で、しかもプロセスビリティが高く、簡便な方法で作製できる電界効果型有機薄膜トランジスタ、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 有機半導体材料を含む有機薄膜トランジスタにおいて、有機半導体材料は、一般式 (I)

【化 1】



で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、 $\text{Ar}^1$  は、置換又は無置換の芳香族炭化水素の 1 価基であり、 $\text{Ar}^2$  及び  $\text{Ar}^3$  は、それぞれ独立に、置換又は無置換の芳香族炭化水素の 2 価基であり、 $\text{Ar}^4$  は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素又は置換若しくは無置換の複素環式化合物の 2 価基である。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 2 7 2 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 6 7 4 7 ]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 5 月 1 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
氏 名	株式会社リコー